МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Визначення теплопровідності композитів на основі ZrB_2 методом молекулярної динаміки

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Олексія ГРИГОРЕНКА

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, завідувач кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «13» червня 2024 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2024

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Олексій Григоренко. Дослідження теплопровідності композитів на основі ZrB_2 методом молекулярної динаміки.
Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2024.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь Курилюк, завідувач кафедри фізики металів.

Проведено молекулярно-динамічне моделювання процесів фононного транспорту в кераміці ZrB_2. Розраховано теплопровідність моно- та нанокристалічного матеріалів в залежності від температури і розмірів зерен. Показано, що монокристалічний ZrB_2 характеризується анізотропією теплопровідності. Для нанокристалічного матеріалу виявлено різке зменшення теплопровідності при розмірах зерен менше 1 нм. Запропоновано пояснення виявлених залежностей.

Ключові слова: диборид цирконію, теплопровідність, молекулярна динаміка, нанокристалічний.

SUMMARY

Oleksii Grygorenko. Determination of thermal conductivity of ZrB_2-based composites by molecular dynamics.
Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2024.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLIUK, Head of the Depatment of Metal Physics.

The molecular dynamics modeling of phonon transport processes in ZrB2 ceramics was done. The thermal conductivity of monocrystalline and nanocrystalline materials was calculated as a function of temperature and grain size. It is shown that monocrystalline ZrB2 is characterized by thermal conductivity anisotropy. For the nanocrystalline material, a sharp decrease in thermal conductivity at grain sizes less than 1 nm was found. An explanation of the observed dependences is proposed.

Key words: zirconium diboride, thermal conductivity, molecular dynamics, nanocrystalline.

ЗМІСТ

ВСТУП 4

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 5

1.1. Надвисокотемпературні кераміки на основі диборидів: основні властивості і застосування 5

1.2. Структура, властивості та методи синтезу дибориду цирконію ZrB_2 6

1.3. Особливості фононного та електронного теплового транспорту в твердих тілах 8

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 11

2.1 Методика створення досліджуваних структури дибориду цирконію 11

2.2 Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності ZrB_2 13

2.3 Потенціал міжатомної взаємодії для системи Zr-B 14

2.4 Особливості розрахунку в пакеті LAMMPS 15

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 17

3.1 Моделювання процесів теплоперенесення в монокристалічному дибориді цирконію 17

3.2 Особливості теплоперенесення в структурах нанокристалічного ZrB_2 19

ВИСНОВКИ 23

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 24

ВСТУП

У сучасному світі розвиток високотехнологічних матеріалів є одним із ключових факторів науково-технічного прогресу. Особливе місце серед таких матеріалів займають композити, які поєднують в собі властивості двох або більше компонентів, що дозволяє досягати унікальних характеристик. Одним з перспективних напрямків у цій галузі є дослідження композитів на основі дибориду цирконію (ZrB_2), який завдяки своїм високим механічним, термічним та хімічним властивостям знаходить широке застосування в авіаційній, космічній та військовій техніці.

Одним із практично важливих аспектів вивчення таких композитів є дослідження їх теплопровідності. Висока теплопровідність є критичною для матеріалів, які використовуються в умовах високих температур і теплових навантажень. В даній роботі особлива увага приділяється методам молекулярної динаміки, які дозволяють з високою точністю моделювати поведінку матеріалів на атомному рівні. Ці методи є потужним інструментом для розуміння механізмів теплопередачі та розробки нових матеріалів з покращеними характеристиками.

Метою цієї дипломної роботи є дослідження теплопровідності дибориду цирконію методом молекулярної динаміки. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання: аналіз існуючих моделей теплопередачі, розробка та оптимізація моделі для ZrB_2, проведення числових експериментів та аналіз отриманих результатів. Отримані дані можуть стати основою для створення нових високотемпературних матеріалів, що мають важливе практичне значення для багатьох галузей промисловості.

Таким чином, дана робота спрямована на поглиблення розуміння теплових властивостей композитів на основі ZrB_2 та сприятиме розвитку теорії та практики створення матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Надвисокотемпературні кераміки на основі диборидів: основні властивості і застосування

Керамічними називаються неорганічні та неметалеві матеріали з іонними, ковалентними чи змішаними міжатомними зв'язками. Вказані матеріали цікаві тим, що в порівняні з металами володіють більшою стійкістю до корозії, термічною стійкістю та зносостійкістю, що дозволяє використовувати в багатьох галузях, особливо тих, які мають справу з високими температурами [1]. Серед керамічних матеріалів виділяються дибориди металів, тобто сполуки на основі бору та чотиривалентного металу. Такі кераміки характеризуються високими температурами плавлення (> 2000 °C) та отримали назву надвисокотемпературних (Рис 1.1).

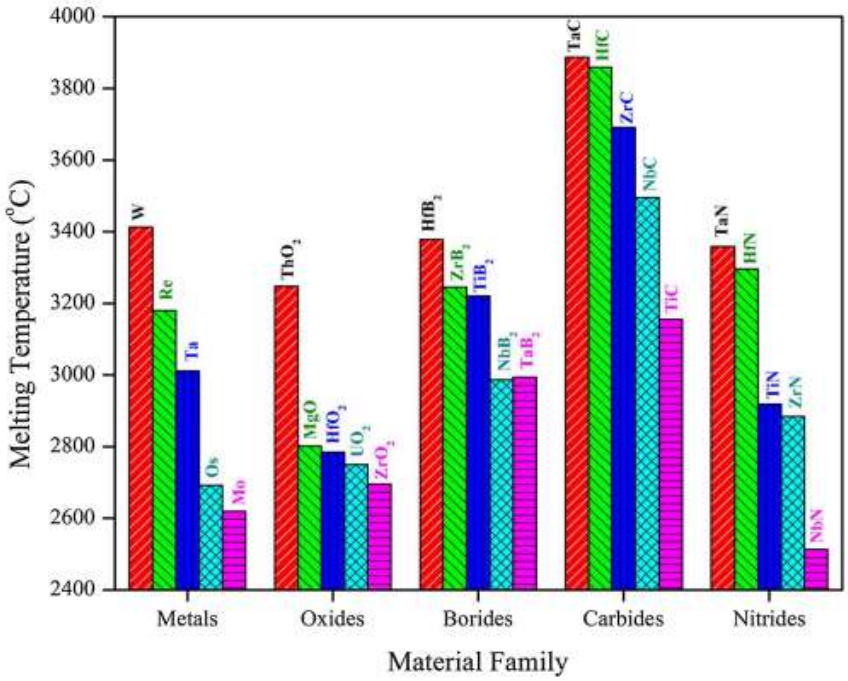

Рис 1.1. Графік залежності температури плавлення від різних керамічних груп [2]

Дибориди володіють унікальними фізичними властивостями, серед яких електропровідність, теплопровідність, твердість, високий модуль пружності,

хімічна стабільність та зносостійкість [2]. Технологічно важливими матеріалами з диборидів є TiB_2 та ZrB_2, які мають додатково до інших властивостей доволі низьку густину (≈ 5 г/см^3). Але також часто використовують в якості додаткових матеріалів Ta, Hf.

Життєвий цикл боридних керамік проходить за схемою: AO_2 → переробка → AB_2 → застосування → AO_2, тут A — додатковий матеріал. Спектр використання диборидних керамік доволі широкий. Як надвисокотемпературна кераміка, вони знаходять своє застосування у аерокосмічних та надзвукових літальних апаратах, як передні частини, що піддаються сильному нагріву під час роботи. Також їх використовують як матеріал деталей реактивних і ракетних двигунів, бронепластин. Особливим застосуванням диборидів може бути покриття інших матеріалів, таких як полімери, кераміки та метали, щоб покращити властивості. Цьому випадку буде відігравати важливу роль їх стійкість до окиснення та електропровідність. За допомогою електроерозійної оброки, дибориди також можуть мати більш складні форми [1-2].

1.2. Структура, властивості та методи синтезу дибориду цирконію ZrB_2

Диборид цирконію ZrB_2 – високотемпературний керамічний матеріал з гексагональною кристалічною решіткою симетрії P6/mmm та параметрами решітки, які дорівнюють *a*=3.17 Å та *c*=3.53 Å. (Рис 1.2). Ця структура містить графітоподібні двовимірні шари B з sp^2 гібридизацією між щільно упакованими шарами Zr. Між атомами в структурі ZrB_2 реалізуються такі типи зв’язків: металевий зв'язок між атомами Zr-Zr, що збільшує провідність матеріалу за рахунок вільних електронів; ковалентний зв’язок B-B, який

збільшує твердість та жорсткість; змішаний ковалентний та іонний зв'язок Zr-B, який збільшує температуру плавлення матеріалу.

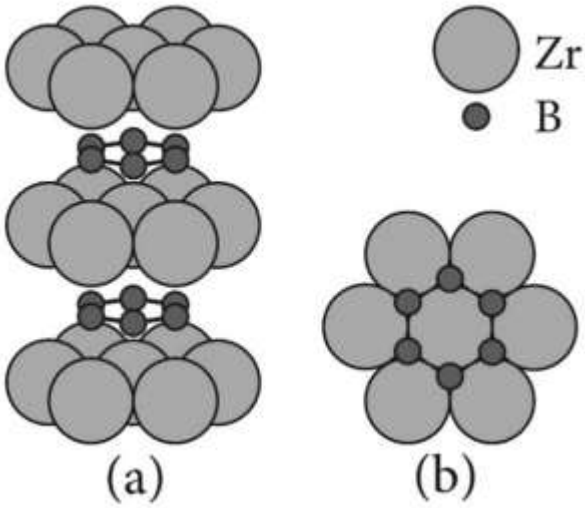

Рис 1.2. Схематичне зображення комірки ZrB_2. (a) Ізометричний вид шарів. (b) Вид зверху.

Серед інших властивостей ZrB_2 можна виділити стійкість до термічних ударів, хімічну інертність до розплавлених металів, стійкість до ерозії та корозії, низький коефіцієнт теплового розширення та велику електро-, теплопровідність [3]. Такі унікальні властивості відкривають перспективи використання керамік на основі ZrB_2 в аерокосмічних та надзвукових апаратах, де має місце великий нагрів робочих елементів. Стійкість до зливання зі сплавами дозволяє робити вогнетривкі сопла для розливання розплавлених металів. Також цей матеріал знаходить застосування в мікроелектроніці, в тиглях та печах, в елементах Хола-Герульта. Але незважаючи на свої властивості ця кераміка має деякі мінуси. Основними з яких є крихкість та нестійкість до окиснення. Для зменшення їх впливу потребується спеціальні технології спікання ZrB_2, що потребують технологічних ресурсів, електроенергії та постобробки [4].

Основною методикою синтезу ZrB_2 на сьогодні є гаряче пресування при надвисокій температурі або тиску (>2100 ◦C або 1000-1500 МПа) [5]. Для спрощення цього процесу почали використовувати зменшення вільної енергії. Це можна досягти двома протилежними методами: Перший – це огрубіння, яке призводить до росту зерен в матеріалі, другий – ущільнення матеріалу, що зменшує об'єм пор та збільшує густину вихідного матеріалу.

Однією з методик контролю росту зерна у кераміці являється додавання частинок вторинної фази до сплаву. Так як головною причиною росту зерна є рухливі атоми на його межі, то додавання дрібних та нерозчинних частинок вторинної фази обмежить рух граничних атомів, створивши дифузійний бар'єр. Таким чином можна контролювати не тільки швидкість росту зерен, а їх кінцевий розмір. Прикладом додаткової речовини для ZrB_2 буде SiC, яке також підвищить стійкість до окиснення кераміки [6].

Також додавання оксидних домішок посприяє механізмам випаровування- конденсації на межах зерен [7]. Це привиде до огрубіння матеріалу за більш низьких температур. Але тоді постає питання про мінімізацію забруднення киснем у композитах ZrB_2. Також можна збільшити ущільнення за допомогою додавання до сплаву рідиноутворюючої вторинної фази, яка заповнить пористість для збільшення швидкості дифузії [8]. Але цей механізм також є шкідливим для кінцевого матеріалу. Інший метод –це збільшення щільності пакування частинок, тобто зменшення розміру пор в матеріалі [9]. Це допоможе збільшити ущільнення та також зменшити швидкість росту зерен. Але це складна та ресурснозатратна методика.

1.3. Особливості фононного та електронного теплового транспорту в твердих тілах

Фонона теплопровідність. Тепло в діелектричних кристалах передається внаслідок коливань атомів решітки. Так, як ці коливання будуть ангармонічними, то з'являється тепловий опір в твердих тілах. Це відбувається при передачі енергії теплових хвиль однієї частоти до теплових хвиль іншої частоти. Таке розсіяння тепла можна описати з використанням поняття фонон – квазічастинки, що є квантом теплових коливань. Якщо уявити тіло, заповнене фононами як ідеальний газо, то тепловий опір дорівнював би нулю. Ангармонічність коливань можна ввести, як взаємодію між фононами або ж фонон-фононним розсіянням. Описати його можна ефективним перерізом розсіяння $\sigma_p = \pi r_p^2$, якщо приписати фонону деякий радіус r_p. А вільний пробіг такої частинки буде заданий як $\lambda_p = \frac{1}{n_p \sigma_p}$, де n_p – концентрація фононів.

Таким чином, згідно кінетичної теорії газів можна знайти коефіцієнт теплопровідності матеріалу:

$$k = \frac{\lambda_p v c_v}{3},$$

де v — швидкість звуку, c_v— теплоємність кристалу. При високих температурах має місце залежність $n_p \sim T$, тобто $k \sim \frac{1}{T}$. Також можна помітити, що зменшення енергії зв'язку між атомами призводить до появи більшої ангармонічності коливань, тобто зменшенню теплопровідності кристалу. Також теплопровідність обернено пропорційна до маси атомів кристалу.

В областях низької температури число фононів знижається, через що збільшується їх вільний пробіг. При зменшені температури він буде досягати довжини кристалу і тоді теплоємність буде пропорційна кубу температури $c_v \sim T^3$, що веде за собою пропорційність теплопровідності $k \sim T^3$.

Електронна теплопровідність. В металах окрім фононів тепло переноситься й вільними електронами. Для визначення їх внеску в теплопровідність розглядається електронний газ, для якого

$$k = \frac{\lambda_e v_f c_e}{3},$$

Підставимо сюди c_e, тоді

$$k = \frac{\pi^3}{3}\frac{Nk^2}{m_n n_f}\lambda_e T.$$

В області високих температур основний вплив на електронну теплопровідність має фонон-електронне розсіяння. Тому $k \sim \frac{T}{n_p} = const.$ Відповідно, при високих температурах електронна теплопровідність не залежить від температури. Якщо розглядати область низьких температур , де $\lambda_e \sim \frac{1}{T^3}$, можна отримати залежність $k \sim \frac{1}{T^2}$. В областях близьких до абсолютного нуля електрони будуть розсіюватись на домішкових атомах й довжина вільного пробігу не буде залежати від температури, тобто в цьому випадку $k \sim T$. В металах вклад електронної теплопровідності більший на декілька порядків, але це змінюється в сплавах, де розсіяння електронів буде більше на домішках.

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика створення досліджуваних структури дибориду цирконію

Виходячи з поставленої в роботі мети, для дослідження теплопровідності матеріалів на основі дибориду цирконію методами комп'ютерного моделювання, одним з перших завдань стало створення модельних структур ZrB_2. Такими структурами були монокристалічний диборид цирконію та його нанокристалічні зразки з різними розмірами зерен.

Для генерації монокристалічного ZrB_2 використовувався програмний пакет молекулярної динаміки LAMMPS (https://www.lammps.org/), де створювалася елементарна комірка ZrB_2, яка надалі транслювалася вздовж координатних осей *x*, *y*, *z* (рис.2.1).

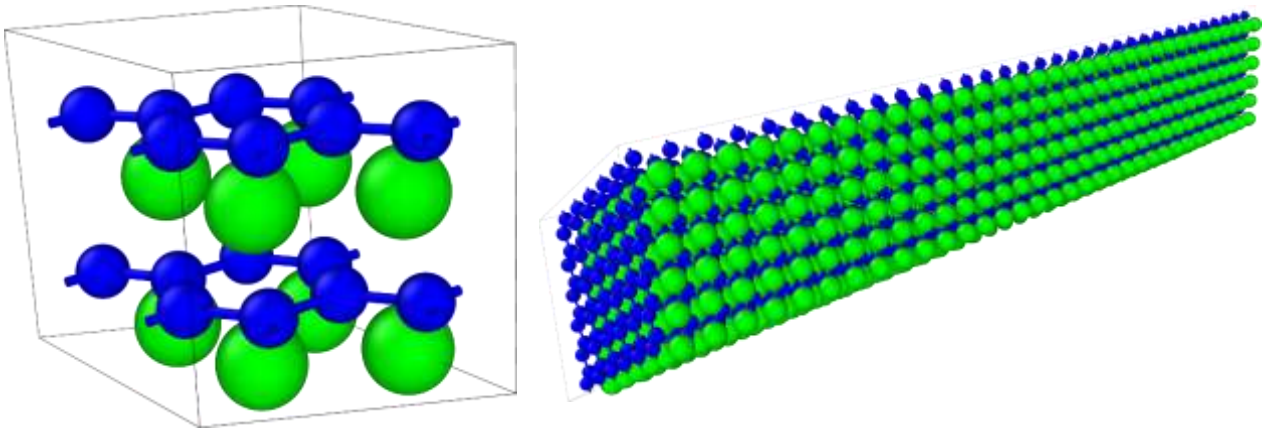

Рис. 2.1. Елементарна комірка ZrB_2 (зліва) та згенерований шляхом її трансляції модельний зразок монокристалічного дибориду цирконію (справа)

Створення нанокристалічних зразків ZrB_2 виконувалося в програмному пакеті вільного доступу Atomsk (https://atomsk.univ-lille.fr/). При цьому використовувався алгоритм діаграм Вороного, суть якого полягає в наступному: в об'ємі модельованої комірки випадковим чином

розставляються точки, кількість яких дорівнює кількості зерен в матеріалі. Кожна точка з'єднується із сусідніми точками відрізками. Посередині кожного відрізка проводиться перпендикулярна до нього площина. Многокутник, утворений шляхом перетину таких площин і буде утворювати зерно полікристалічного матеріалу, для якого випадковим чином обирається і кристалографічна орієнтація. На рис. 2.3 показано декілька прикладів згенерованих в описаний спосіб моделей нанокристалічного ZrB_2.

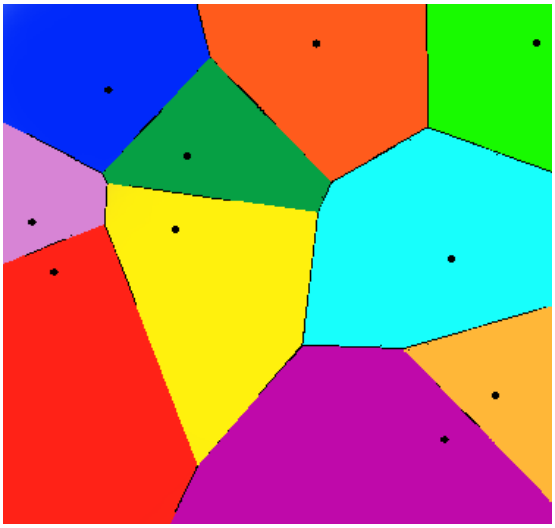

Рис. 2.2. Ілюстрація методу діаграм Вороного для генерації нанокристалічних зразків ZrB_2

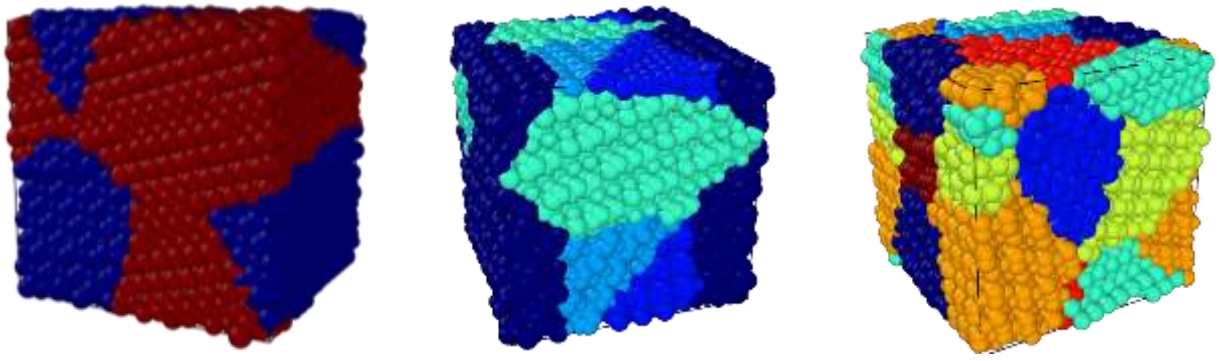

Рис. 2.3. Приклади моделей нанокристалічних зразків ZrB_2 з різною кількістю n зерен в структурі: n=2 (зліва), n=4 (по центру), n=8 (справа).

Для отриманих моделей далі проводився запис координат атомів в текстові файлі, як в подальшому передавалися в пакет LAMMPS для виконання молекулярно-динамічних розрахунків.

2.2 Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності ZrB_2

В даній роботі для визначення коефіцієнту теплопровідності композитів ZrB_2 було використано метод нерівноважної молекулярної динаміки. Для його реалізації в досліджуваній системі вздовж вибраного одного напрямку, що співпадає з її найбільшим розміром, створюється постійний потік тепла Q. Внаслідок потоку тепла в матеріалів виникає градієнт температури dT/dz. Визначаючи величину Q та dT/dz можна розрахувати коефіцієнт теплопровідності матеріалу на основі закону Фур'є:

$$Q = -k\frac{dT}{dz}.$$

На практиці, в методі молекулярної динаміки модельована система у формі паралелепіпеда розділяється на N тонких шарів також вздовж осі z (рис. 2.4). Далі, після витримки системи в умовах постійних тиску і температури, з певним кроком по часу визначалися частинка з найменшою швидкістю в центральному шарі та частинка з найбільшою швидкістю – в одному з крайніх. За допомогою спеціального програмного коду відбувався обмін швидкостями між вказаними частинками, що є еквівалентним передачі певної енергії від крайнього (холодного) шару до центрального (гарячого). Таким чином, повторення описаних дій впродовж певного інтервалу часу приводило до того, що центральний шар моделі поступово набуватиме вищої

середньої енергії атомів (отже, і температури), а крайній навпаки – матиме нижчу середню енергію і меншу температуру.

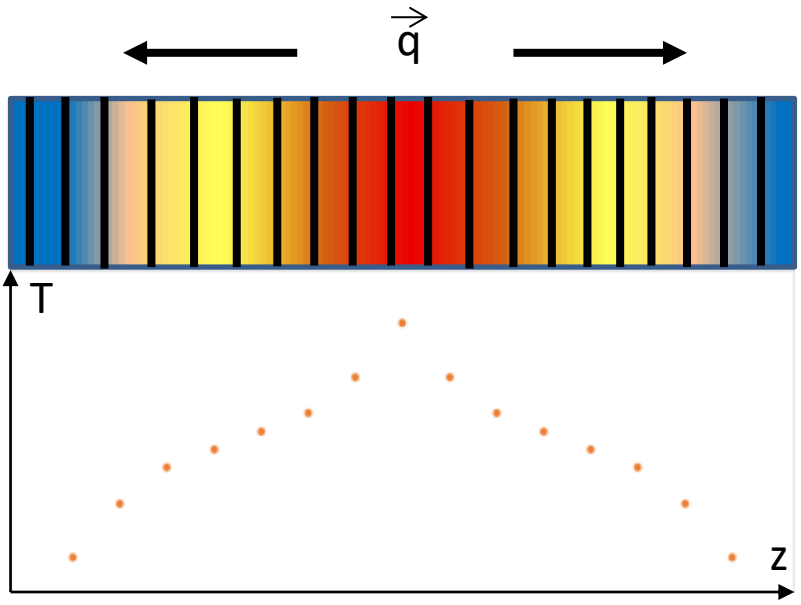

Рис. 2.4. Схема реалізації методу нерівноважної молекулярної динаміки

Таким чином, після встановлення в системі стаціонарного потоку тепла та постійного градієнту температури молекулярно-динамічний розрахунок зупинявся, а за допомогою програмного коду проводилася подальша обробка результатів і визначення коефіцієнта теплопровідності матеріалу.

2.3 Потенціал міжатомної взаємодії для системи Zr-B

При виконанні молекулярно-динамічних розрахунків в даній роботі для опису взаємодії між атомами Zr-B було використано потенціал Терсофа. Історично він використовувався для моделювання кремнієвих структур, але згодом з’явилися параметризації й для інших матеріалів. В потенціалі Терсофа зв'язок між елементами враховує їх координаційне число та кут між ними. Рівняння цього зв'язку можна представити у вигляді:

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \left[\varphi_R(r_{ij}) + B_{ij}\varphi_A(r_{ij})\right],$$

де φ_R та φ_A описують енергії відштовхування та притягання. $B_{ij} = B(\psi_{ij})$ – порядок зв'язку між і та j елементом, а функція ψ_{ij}описує кількість сусідніх атомів та кути між ними.

У програмному пакеті LAMMPS потенціал Терсофа можна задати за допомогою команди *pair_style * * ZrB2.tersoff B Zr B.*

2.4 Особливості розрахунку в пакеті LAMMPS

Для моделювання теплопровідності композитів в роботі було використано програмний пакет Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (або LAMMPS) від Sandia National Laboratories, де було створено структуру ZrB_2 та досліджено її методом молекулярної динаміки. У цьому підрозділі будуть наведені деякі приклади команд, що були використані під час експериментальної частини цієї роботи.

Для початку роботи в LAMMPS створюється “простір”, де зможуть знаходитись досліджуванні об'єкти:

dimension 3

boundary p p p

units metal

Тут задаються і характеристики простору: розмірність, періодичні граничні умови та використання набору одиниць вимірювання *metal.* Періодичність говорить про те, що елементи, які вийшли за простір будуть повернені назад з протилежного боку. В наборі одиниць *metal* за замовчуванням будуть використані пікосекунди для виміру часу, електрон-вольти для енергії, кельвіни для температури та ангстреми для відстані.

Для безпосередньої реалізації методу нерівноважної молекулярної динаміки було написано програмний код з такими основними командами:

- *Variable* – дозволяє задати змінну та редагувати її відразу у всьому коді;

- *Velocity* – задає швидкість для всіх частинок в системі, яка відповідає даній температурі;
- *Fix* – універсальна команда, що дозволяє змінювати параметри досліджуваної системи. Задавати такі обмеження як “NVT”, ділити систему на шари та змінювати положення частинок в них як ми це робимо в методі молекулярної динаміки.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Моделювання процесів теплоперенесення в монокристалічному дибориді цирконію

Першим етапом даної роботи було моделювання фононного транспорту в монокристалічному дибориді цирконію. З цією метою створювалися два модельні зразки. В першому з них вісь *z*, вздовж якої генерувався тепловий потік, була спрямована паралельно до шарів бору. В другому випадку ця вісь була орієнтована перпендикулярно до шарів. Відповідні коефіцієнти теплопровідності позначаються як $k_{in\text{-}plane}$ та $k_{out\text{-}plane}$. Розрахунки виконувалися в інтервалі температур від кімнатної (T=300 К) до T=1500 К. Результати молекулярно-динамічних розрахунків показано на рис.3.1.

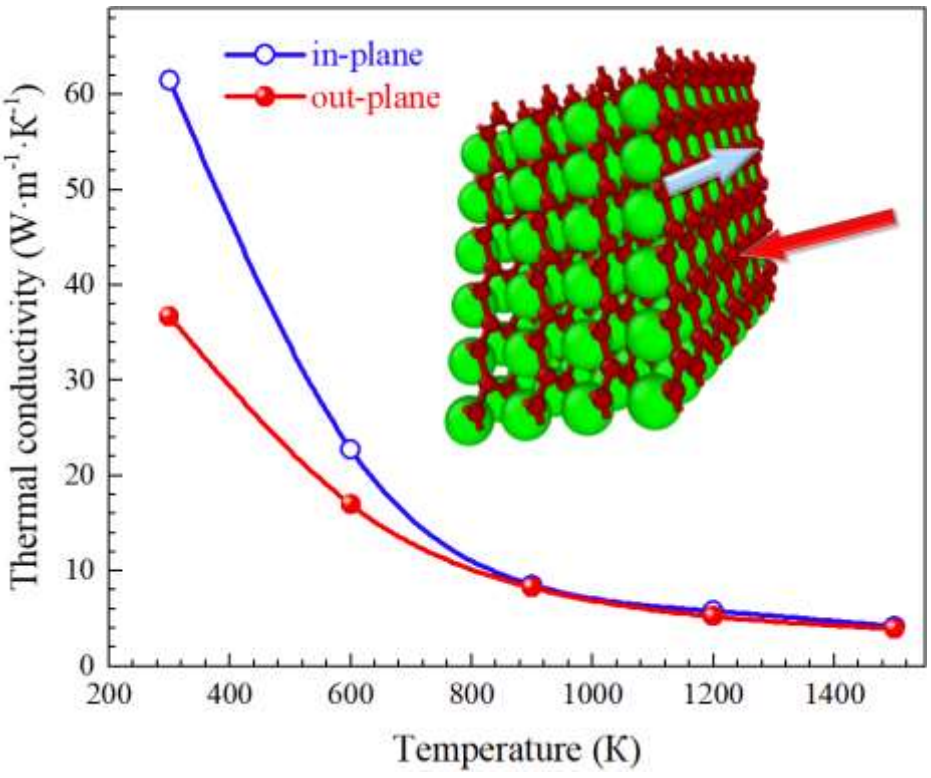

Рис. 3.1. Розраховані температурні залежності теплопровідності монокристалічного ZrB_2 в двох напрямках

Видно, що обидві компоненти теплопровідності ZrB_2 зменшуються з температурою. Зокрема, компонента $k_{in\text{-}plane}$ змінюється від ~62 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=300 К, до ~4 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=1500 К, тобто має місце майже 16-кратне зменшення теплопровідності вздовж шарів. Аналогічно, компонента $k_{out\text{-}plane}$ загасає від ~36 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=300 К, до ~4 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=1500 К, тобто спостерігається ефект зменшення теплопровідності в 9 разів. Крім того, помітно, що теплопровідність $k_{in\text{-}plane}$ перевищує компоненту $k_{out\text{-}plane}$ в області температур приблизно до 900 К, а при подальшому зростанні T обидві компоненти мають приблизно однакове значення.

Для пояснення отриманих залежностей $k_{in\text{-}plane}(T)$ та $k_{out\text{-}plane}(T)$ було виконано їх апроксимацію функцією вигляду $k=A\cdot T^{-B}$. Отримано, що для компоненти $k_{in\text{-}plane}$ коефіцієнт B=1,6, тоді як для компоненти $k_{out\text{-}plane}$ B=1,3. Відомо, що в монокристалічних діелектриках фононна теплопровідність в області достатньо високих температур описується температурною залежністю $k\sim T^{-1}$. Отримана ж в роботі залежність $k\sim T^{-1.6}$ може бути пов’язана з декількома причинами. По-перше, параметризація потенціалу Tersoff практично ніколи не дає точного співпадіння залежності $k(T)$ з теоретичним. По-друге, варто врахувати, що перенесення тепла вздовж шарів структури ZrB_2 може здійснюватися двома незалежними каналами: через коливання атомів B з ковалентними зв’язками та коливання атомів Zr, що мають металевий тип зв’язку. Тому взаємодія між зазначеними коливальними модами може бути іншою причиною відхилення залежності $k(T)$ від теоретичної $k\sim T^{-1}$.

Менше значення коефіцієнта B для залежності $k_{out\text{-}plane}(T)$ у порівнянні із $k_{in\text{-}plane}(T)$ пов’язане з тим, що поряд з механізмом фонон-фононного розсіювання, при перенесенні тепла перпендикулярно до шарів Zr та B відіграватимуть роль також процеси розсіювання фононів на границі (тепловий опір структури). Оскільки такий механізм розсіювання майже не залежить від температури, то у поєднанні з фонон-фононним механізмом він

призводить до зміни температурної залежності $k_{out\text{-}plane}(T)$ відносно $k_{in\text{-}plane}(T)$. Водночас, при високих температурах механізм фонон-фононного розсіювання стає домінуючим і внаслідок цього криві $k_{out\text{-}plane}(T)$ та $k_{in\text{-}plane}(T)$ практично співпадають.

3.2 Особливості теплоперенесення в структурах нанокристалічного ZrB_2

Подальші дослідження проводилися для вивчення теплопровідності нанокристалічного дибориду цирконію. Для цього створювалися декілька зразків нанокристалічного ZrB_2 однакового розміру з однаковою кількістю атомів, але різною кількістю зерен. Вивчався вплив розміру зерна на величину коефіцієнта теплопровідності.

Оскільки теплопровідність нанокристалічних зразків не має яскраво вираженої анізотропії, то розрахунок коефіцієнта теплопровідності виконувався лише вздовж одного вибраного напрямку. При цьому для статистичної обробки даних виконувалося принаймні 3 розрахунки коефіцієнта теплопровідності для однієї й тієї ж структури, але з різним розподілом початкових швидкостей атомів. Мінімальний розмір зерен досліджуваних зразків становив 0,8 нм, а максимальний - 2,5 нм. Відповідні результати розрахунків температурних залежностей $k(T)$ показані на рис.3.2.

Для нанокристалічного ZrB_2 з більшими розмірами зерен теплопровідність повільно зменшується при зростанні температури від 300 К до 1500 К. При цьому коефіцієнт k змінюється від майже 2,8 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$ до приблизно 2,0 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$, тобто ефект зміни становить близько 29%. При цьому апроксимація залежності $k(T)$ функцією вигляду $k=A \cdot T^{-B}$ дає значення коефіцієнта B=0,24, тобто значно менше одиниці. Такий результат є наслідком дії іншого, конкуруючого механізму розсіювання фононів, поряд з

фонон-фононним. Цим механізмом є розсіювання на границях зерен, інтенсивність якого зростає зі збільшенням площі границь, тобто зменшенням розмірів зерен.

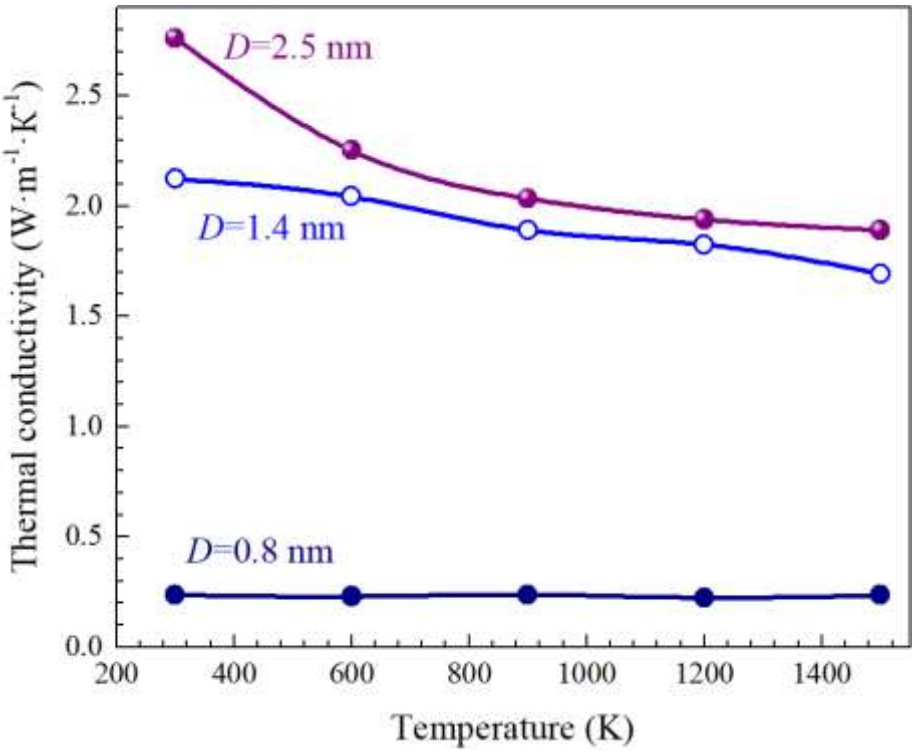

Рис. 3.2. Розраховані температурні залежності теплопровідності нанокристалічного дибориду цирконію

Дійсно, як видно з рис.3.2, при зменшенні розміру зерен, залежність $k(T)$ проявляє менший ефект зменшення теплопровідності з температурою. Зокрема, для зразка з середнім розміром зерен D~1,4 нм залежність $k(T)$ описується функцією $k=A\cdot T^{-B}$ з коефіцієнтом B=0,13, а для структури з розміром зерен D~0,8 нм коефіцієнт B становить B=0,01. Ці дані свідчать про те, що при зменшенні розмірів нанозерен менше 1 нм, коефіцієнт теплопровідності матеріалу фактично перестає залежати від температури і механізм фонон-фононного розсіювання повністю погашається іншим каналом розсіювання теплових коливань – на границях зерен.

Разом з тим, подібна зміна залежності $k(T)$ при $D< 1$ нм може бути результатом ще одного процесу – структурної перебудови матеріалу в межах зерен. Дійсно, оцінка показує, що при розмірі зерен близько 1 нм частка атомів, які перебувають на поверхні зерна, перевищує 70%. Це приводить до того, що в структурі існує велика кількість незаповнених зв'язків, а отже, й до зростання середньої енергії. Для її мінімізації поверхневі атоми здійснюють перебудову, внаслідок чого структура матеріалу зазнає суттєвих змін, включаючи утворення аморфізованих ділянок. І саме аморфізація зерен при $D< 1$ нм є ще одним з факторів, що зумовлює суттєву трансформацію залежності $k(T)$ показані для нанокристалічного ZrB_2

На рис.3.3 зображено залежність коефіцієнта теплопровідності нанокристалічного дибориду цирконію від середнього розміру зерен. Кожна точка на даному графіку є результатом усереднення принаймні 3 розрахунків з різним набором початкових швидкостей.

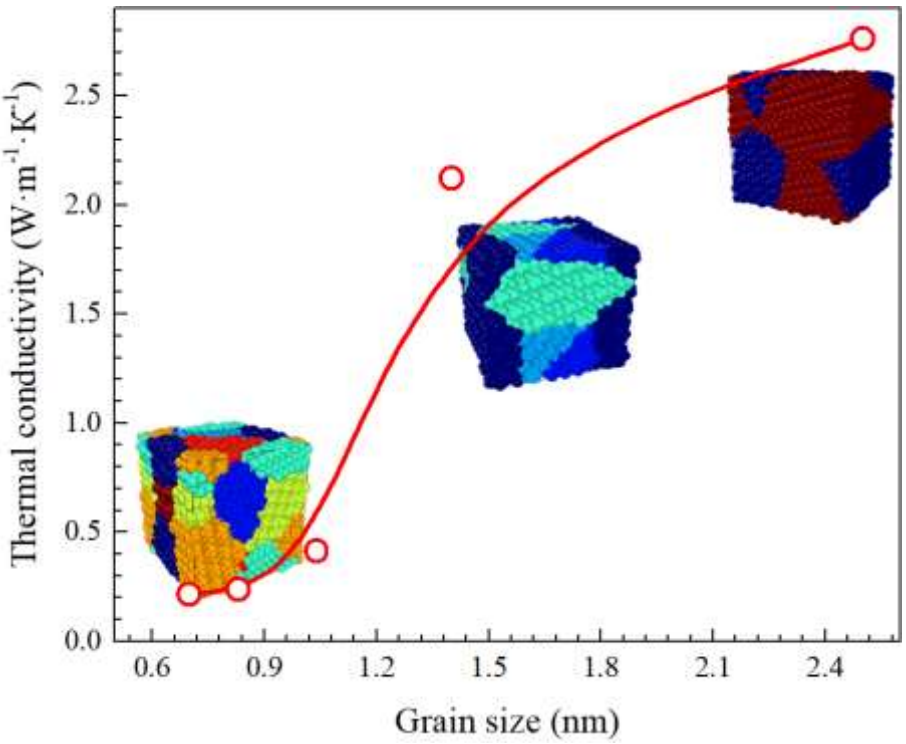

Рис. 3.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності нанокристалічного ZrB_2 від середнього розміру зерен

Зменшення теплопровідності при зменшенні розміру зерен має різні швидкості в області розмірів зерен до 1 нм та вище. Цей результат підтверджує наведені вище міркування про структурні трансформації в матеріалі при досягнені розмірів зерен 1 нм і менше. Видно також, що подальше зменшення розмірів зерен нижче 1 нм практично не впливає на величину теплопровідності, тобто досягається нижній поріг, зумовлений аморфним станом.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що фононне теплоперенесення в монокристалічному ZrB_2 характеризується суттєвою анізотропією. Коефіцієнт теплопровідності матеріалу паралельно до шарів Zr та B при кімнатній температурі майже вдвічі вищий, ніж в перпендикулярному напрямку.
2. Встановлено, що теплопровідність нанокристалічного дибориду цирконію спадає зі зменшенням розмірів зерен. При середніх розмірах зерна менше 1 нм коефіцієнт теплопровідності матеріалу різко зменшується і перестає залежати як від температури, так і від розміру зерна.
3. Показано, що причинами різкого зменшення теплопровідності нанокристалічного ZrB_2 із зернами, розміром менше 1 нм є домінування механізму розсіювання теплових коливань на границях зерен та одночасна аморфізація структури, зумовлена великою часткою атомів на поверхні та їх перегрупуванням.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Mukhopadhyay A, Raju GB, Basu B. Ultra high temperature ceramics: processing, properties, and applications. *MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments*. 2013. P 58.

[2] Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium / W. G. Fahrenholtz et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, no. 5. P. 1347–1364.

[3] Sonber J. K., Suri A. K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review. *Advances in Applied Ceramics*. 2011. Vol. 110, no. 6. P. 321–334.

[4] Rahaman M.N., Grain growth and microstructure control. *Ceramic Processing and Sintering, CRC Press, Boca Raton*, FL. 2003. P. 540–619.

[5] Pressureless Sintering of Zirconium Diboride: Particle Size and Additive Effects / W. G. Fahrenholtz et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, no. 5. P. 1398–1404.

[6] Zhu S., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride–silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, no. 4. P. 2077–2083.

[7] Dole S. L., Prochazka S., Doremus R. H. Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide. *Journal of the American Ceramic Society.* 1989. Vol. 72, no. 6. P. 958–966.

[8] Monteverde F., Bellosi A. Efficacy of HfN as sintering aid in the manufacture of ultrahigh-temperature metal diborides-matrix ceramics. *Journal of Materials Research*. 2004. Vol. 19, no. 12. P. 3576–3585.

[9] Chakraborty S., Das P.K., Ghosh D. Spark plasma sintering and structural properties of ZrB2 based ceramics: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*. 2016. Vol. 44, no. 2. P. 182–193.