

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$

В.С. Мясников, П.М. Ершов, С.А. Вересов, А.Н. Базулов, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

*nsdobnyakov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495

**Аннотация:** Исследованы конечные конфигурации, полученные в процессе кристаллизации в тернарных металлических наносплавах  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  различного состава. В качестве метода атомистического моделирования использовался метод молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. Определена размерная зависимость температур плавления, а также изменение температур плавления и кристаллизации при изменении состава тернарных наночастиц. По результатам серий компьютерных экспериментов были установлены различия в сценариях кристаллизации тернарных наночастиц  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$ . Предложена и апробирована классификация по внутреннему строению и степени кристалличности. Для тернарных наночастиц  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  выделено пять основных классов по количеству (полу)осей симметрии 5 порядка. Несмотря на то, что изучение сегрегации компонентов тернарных наночастиц  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  не являлось целью работы построены в описаны атомные конфигурации, отвечающие различным температурам в процессе охлаждения.

**Ключевые слова:** метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, тернарные наночастицы, структурообразование, температуры плавления и кристаллизации.

### 1. Введение и краткая характеристика полученных ранее результатов

Несмотря на уникальные свойства титансодержащих нанокластеров [1], а также ряд важных их практических приложений [2] отдельные аспекты структурообразования в наносплавах на основе титана требуют прецизионного изучения и описания. Ранее нами методом молекулярной динамики были исследованы закономерности структурообразования в бинарных [3-5] и тернарных [6, 7] наночастицах на основе титана. Самым широко используемым как массивным сплавом, так и наноразмерным является тернарный сплав  $Ti_6Al_4V$  (здесь цифры 6 и 4 соответствуют процентному содержанию алюминия и ванадия соответственно; начиная с раздела 2 мы будем использовать индексы для обозначения процентного соотношения компонент). В имеющихся исследованиях [8, 9] отмечается именно важность фазового состава тернарного наносплава. Причем наносплав  $Ti-Al-V$  проявляет уникальные свойства как высокотемпературный наносплав с памятью формы [8, 9]. При этом в работе [8] исследуется тернарный наносплав с достаточно высоким процентом содержания ванадия (12 вес. %) при условии изменения концентрации алюминия (от 2 до 6 вес. %). Отметим, что согласно нашим оценкам [6, 7] именно ванадий препятствует образования кристаллических

фаз в тернарном наносплаве  $Ti_6Al_4V$ . В [10] исследовали морфологию и трибологические свойства тернарного наносплава  $Ti_6Al_4V$ . Именно изучение процессов диффузии и структурообразования при низких температурах (порядка  $250^{\circ}\text{C}$ ) представляют технологический интерес с точки зрения износстойкости данного образца.

Кроме того, остается открытым вопрос апробации параметров (в [3-7] как для монометаллических связей, так и для перекрестных) потенциала сильной связи [6], а также наследование или исчезновение определенных структурных мотивов (по сравнению с бинарными наночастицами, основные компоненты которых будут содержаться в рассматриваемых нами тернарных наночастицах) при исследовании различных составов и размеров тернарных наночастиц.

Наши предварительные оценки [11] по размерному эффекту применительно к фазовому составу тернарной наночастицы  $Ti_6Al_4V$  представлены на рис. 1 (а-в). Охлаждение наночастицы начиналось от температуры выше температуры плавления для данного размера и проводилось до 300 К со скоростью 0,4 К/пс.

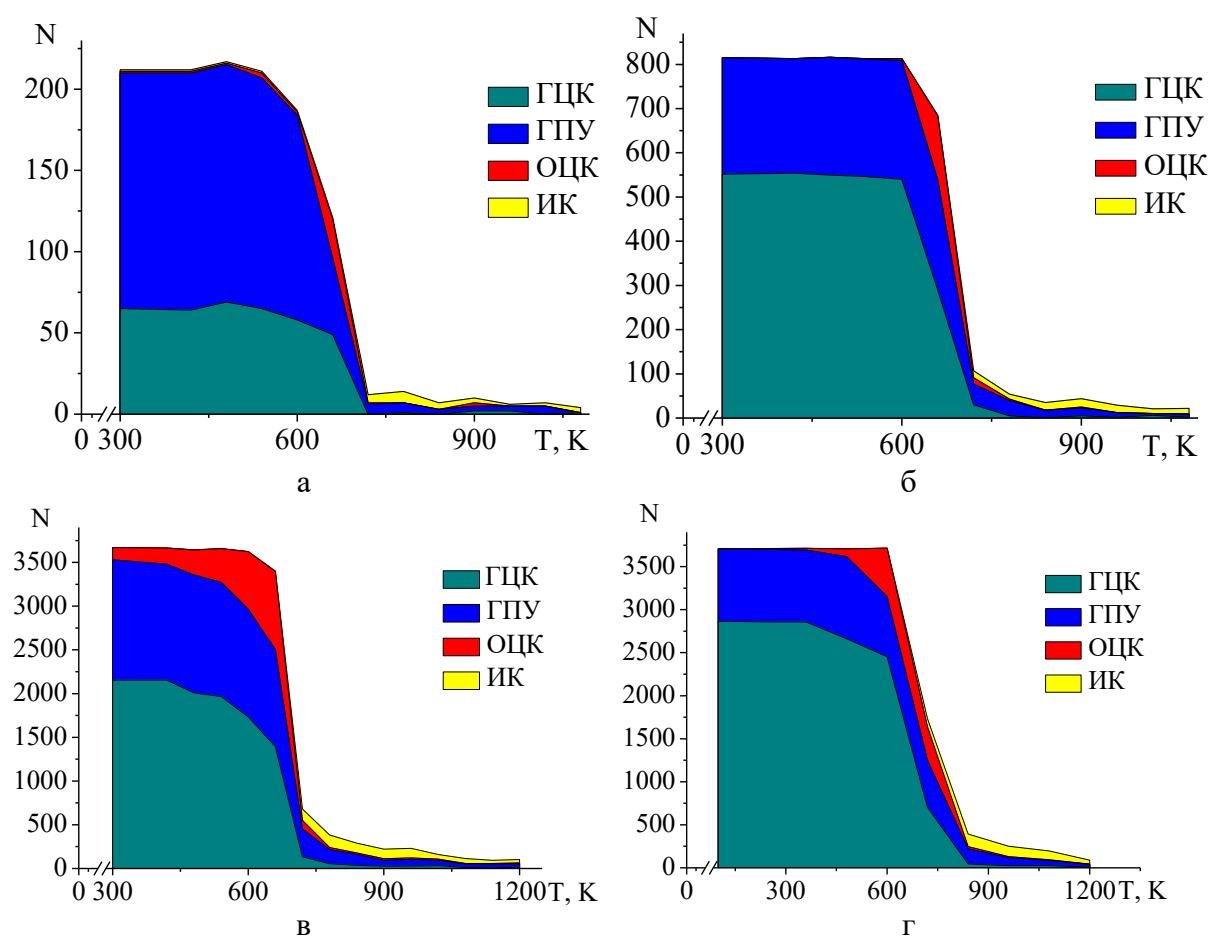


Рис. 1. Изменение фазового состава тернарной  $Ti_6Al_4V$ : а – 506, б – 1350, в, г – 5083 атома.

Было установлено, что с увеличением размера тернарной наночастицы  $Ti_6Al4V$  происходит уменьшение доли ГПУ фазы в пользу ГЦК фазы. Требуется дополнительное исследование для уточнения доли ОЦК фазы в стабильных наночастицах  $Ti_6Al4V$  размером от пяти тысяч атомов. В охлаждённых наночастицах меньшего размера атомы ОЦК фазы не определяются.

Очевидно, что представленные результаты [12] оценки температуры кристаллизации для исследуемых размеров также идентифицируют размерный эффект (см. рис. 2). Пунктирными линиями показан диапазон значений температуры кристаллизации наночастицы тернарного сплава  $Ti_6Al4V$ , состоящей из 2869 атомов. Такой разброс обусловлен с одной стороны различием в параметрах потенциалов в работах [6, 7], с другой стороны в работе [7] анализ структуры проводился в программном пакете OVITO [13] с использованием модификатора Polyhedral template matching [14] и использовались различные значения параметра RMSD.

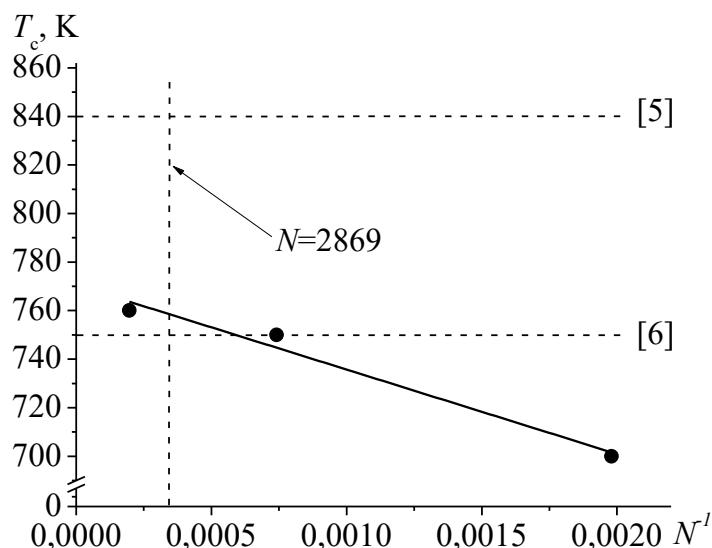


Рис. 2. Размерная зависимость температуры кристаллизации наночастиц тернарного сплава  $Ti_6Al4V$ .

Целью данной работы является изучение, как размерного эффекта, так и изменения фазового состава в тернарных наночастицах  $Ti_xAl_{96-x}V_4$ .

## 2. Методология компьютерного моделирования

В данной работе в качестве объекта исследования для изучения структуры тернарных наночастиц различного состава  $Ti_xAl_{96-x}V_4$ , ( $x=10, 30, 50, 70, 90$ ) были выбраны следующие размеры  $N$ : 506, 1350, 5083. Моделирование проводилось в авторском ПО [15]. Тернарную наносистему  $Ti_xAl_{96-x}V_4$  нагревали до полного разупорядочения (на 50 К выше температуры плавления с учетом размерного эффекта [16]), а потом

охлаждали со скоростью 0,4 К/пс.

Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал сильной связи (ПСС), параметры которого представлены в Таблице 1 [17, 18]. Для вычисления перекрестных параметров используется правило Лоренца-Бертло [19], обоснованного в [20] и апробированного нами в [3-7].

Как было отмечено ранее, для изучения структуры тернарных наночастиц  $Ti_xAl_{96-x}V_4$  после охлаждения, а также для более точного определения температуры фазовых переходов (температуры кристаллизации идентифицировались не только по скачку на калорической зависимости удельной потенциальной энергии, но и по скачку степени кристалличности<sup>1</sup>), проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиздрических шаблонов с помощью программы OVITO [13]. Для параметра обрезки RMSD (root-mean-square deviation), используемого в этом методе, мы задавали значение 0,155.

Таблица 1. Параметры ПСС для наносистемы  $Ti-Al-V$  [17, 18].

Металл	$A$ , эВ	$\zeta$ , эВ	$p$	$q$	$r_0$ , Å
$Ti$	0,1519	1,8112	8,6200	2,3900	2,9510
$Al$	0,1602	1,5074	7,5681	2,7456	2,8634
$V$	0,2572	2,3126	6,8543	2,1886	2,6223

### 3. Описание и классификация-полученных структурных изомеров для тернарных наночастиц $Ti_xAl_{96-x}V_4$

Полученные путём сверхбыстрого охлаждения атомные конфигурации мы классифицировали по внутреннему строению и степени кристалличности в [15]. Выделяли пять основных классов по количеству (полу)осей симметрии 5 порядка:

- fcc+hcp – поликристалл, нет элементов симметрии 5 порядка;
- dec – близкий к идеальному декаэдр, присутствует одна ось симметрии 5 порядка;
- ico\_full – близкий к идеальному икосаэдр, присутствует шесть осей симметрии 5 порядка;
- ico\_part – частичный икосаэдр, в котором частично нарушена симметрия, а также присутствуют тетраэдры ГЦК структуры между полуосями;
- chirality – асимметричная «скрученная» наночастица, возможно идентифицировать короткие участки осей симметрии у поверхности.

<sup>1</sup> В данном случае под степенью кристалличности понимаем суммарную долю атомов, отнесённых к кристаллическим фазам.

В Таблице 2 приведены результаты оптимизации удельной внутренней энергии для тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$ . Представлены различные составы, имеющие различные типы внутреннего строения. Жирным показана конфигурация, отвечающая минимальной энергии, из рассмотренных типов внутреннего строения.

Таблица 2. Удельная внутренняя энергия оптимизированных наночастиц  $Ti-Al-V$  размера  $N = 506$  в зависимости от состава и внутреннего строения.

Атомный состав	доля $Ti$ , %	fcc	dec	fcc+hcp	ico_full
$Ti51-Al435-V20$	10	-3,5274	<b>-3,5291</b>	-3,5270	-3,5288
$Ti152-Al334-V20$	30	-3,8003	<b>-3,8024</b>	-3,7969	-3,8008
$Ti253-Al223-V20$	50	<b>-4,0637</b>	-4,0627	-4,0610	-4,0627
$Ti354-Al132-V20$	70	-4,2916	-4,2906	-4,2882	<b>-4,2932</b>
$Ti456-Al30-V20$	90	-4,4877	-4,4876	-4,4814	<b>-4,4977</b>

На рис. 3 представлена оценка вероятности появления описанных выше классов для тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$  различного состава при  $N = 500$ . Анализ показывает вариабельность внутренней структуры, что доля кристаллических наночастиц (состоящих только из ГЦК и ГПУ атомов локального окружения) практически не меняется до состава с соотношением доли атомов  $Ti$  и  $Al \sim 1:1$ , но в дальнейшем резко возрастает, когда соотношение для атомов  $Ti$  и  $Al$  близко к 1:2. Однако при дальнейшем росте содержания  $Al$  доля кристаллических наночастиц резко уменьшается (степень кристалличности 0). Близкие к идеальным икосаэдры наблюдаются при низких концентрациях  $Al$  и исчезают при приближении соотношения  $Ti$  и  $Al$  к эквиатомному. При этом доля структур, являющихся частичными икосаэдрами гораздо слабее зависит от состава тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$  и лишь при высоких концентрациях атомов  $Al$  составляет конкуренцию наночастицам с ассиметричным (а также аморфным) строением. Последний класс наночастиц (chirality) определенно связан с ролью атомов  $Al$  в структурообразовании тернарных наночастиц выбранного размера. При содержании  $Al$  в 86% почти половина от всех идентифицированных классов относится к классу chirality. Отметим также, что структуры, отвечающие идеальному декаэдру, также демонстрируют существенную зависимость от состава. Максимальная вероятность образования декаэдрической наночастицы определена в 37% и достигается при содержании 26%  $Al$ . В то время как для других составов по атомам  $Ti$  и  $Al$  доля декаэдров практически не изменяется и составляет около 20%.

Заметим также, что закономерности структурообразования зависят от величины температуры кристаллизации [21]. Так, при наиболее высоких

температурах кристаллизации у наносистемы больше возможностей для эволюционирования с учетом выбранной скорости кристаллизации. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость температуры кристаллизации для тернарных наночастиц  $Ti_xAl_{96-x}V_4$ . Ожидаемо, что с ростом доли атомов  $Ti$  увеличивается температура кристаллизации, однако зависимость имеет слабый нелинейный характер именно составах, близких к эквиатомному по  $Ti$  и  $Al$ .

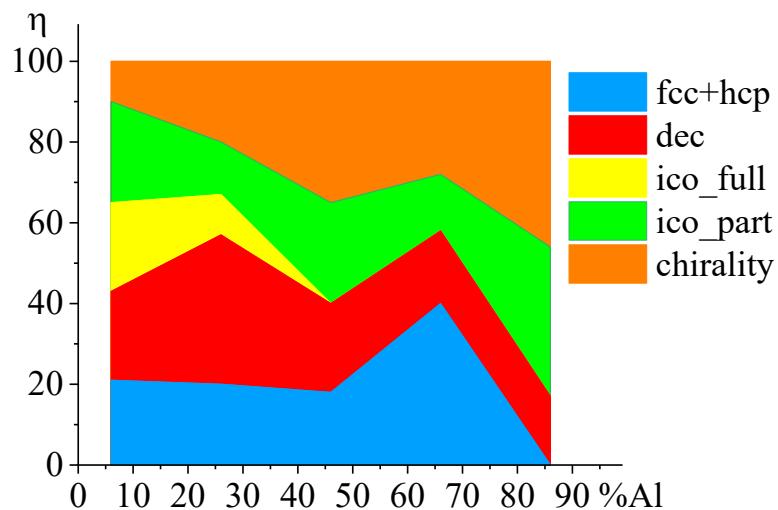


Рис. 3. Частота проявления различных сценариев ( $\eta$ , %) внутреннего строения тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$  различного состава. Цветовая легенда соответствует выделенным классам по внутренней структуре.

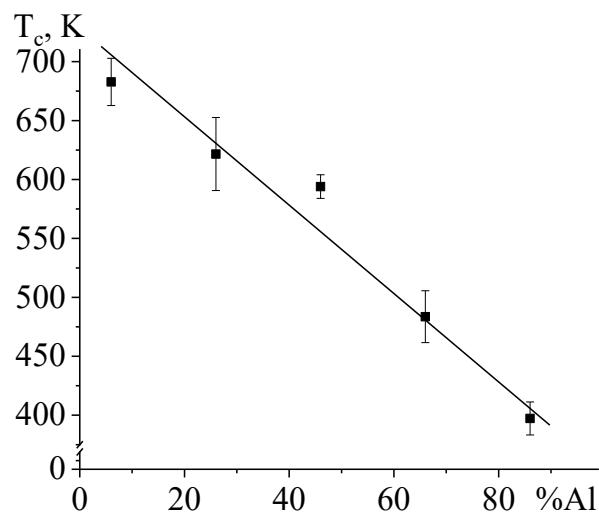


Рис. 4. Зависимость температуры кристаллизации от состава тернарной наночастицы  $Ti_xAl_{96-x}V_4$  при  $N = 506$ .

На рис. 5-7 представлены типичные конфигурации тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$ , отвечающие конфигурациям при температуре 300 К. Выполненные молекулярно-динамические эксперименты подтвердили

многообразие структурных превращений в тернарных наночастицах  $Ti-Al-V$  [6], в том числе при изменении их состава. Необходимо отметить, что в данном случае мы не учитывали возможность изменения скорости охлаждения системы [6, 7], параметры для оценки ближайшего окружения [7], наличие внешних факторов [11]. В последующем пункте будут изложены результаты по анализу энергий конечных конфигураций, а также подробно описаны получаемые структурные мотивы.

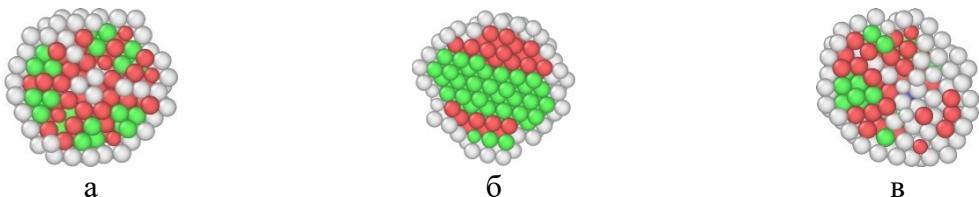


Рис. 5. Примеры сечений конечных конфигураций тернарных наночастиц различного состава и структуры: а –  $Ti_{90}Al_6V_4$  (ico\_full), б –  $Ti_{70}Al_{26}V_4$  (fcc+hcp), в –  $Ti_{50}Al_{46}V_4$  (chirality) размера 506 атомов. Здесь и далее цвет определяет распознанное локальное окружение в программе OVITO [13]: зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

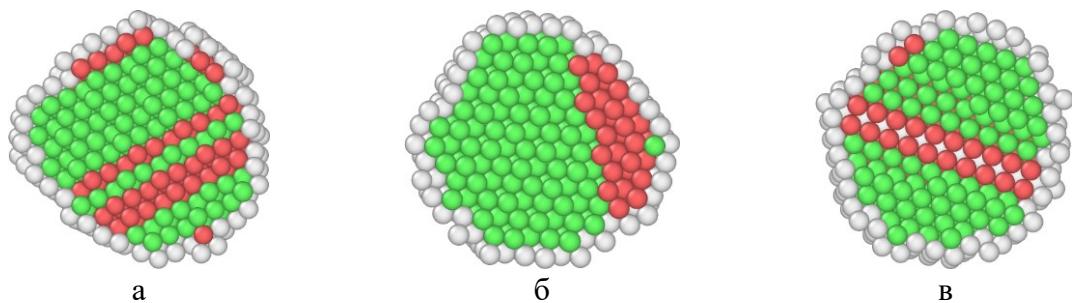


Рис. 6. Примеры сечений конечных конфигураций тернарных наночастиц  $Ti_{90}Al_6V_4$  размера 1350 атомов.

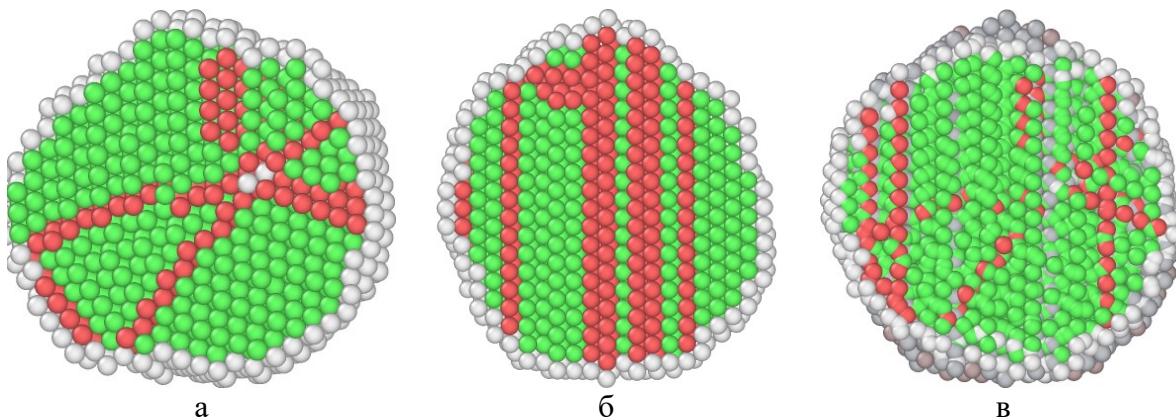


Рис. 7. Примеры сечений конечных конфигураций тернарных наночастиц  $Ti_{90}Al_6V_4$  размера 5083 атомов.

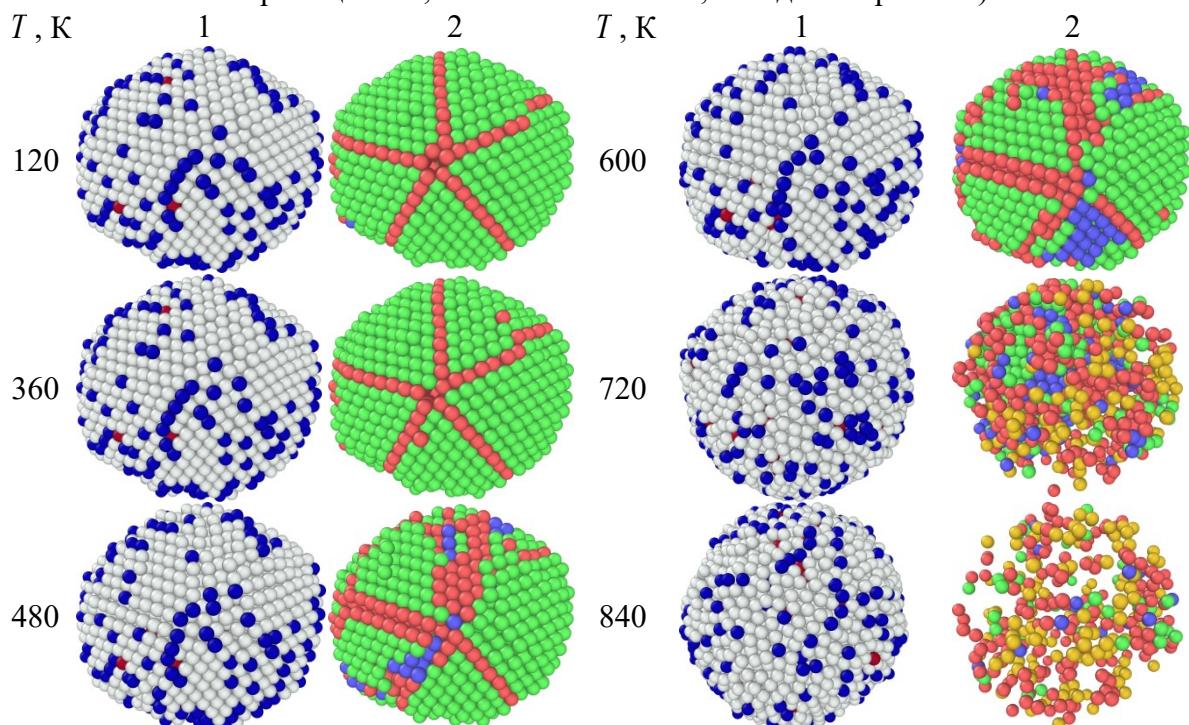
В Таблице 3 представлены результаты оценок температур плавления и кристаллизации для исследованных тернарных наночастиц  $Ti-Al-V$

размером 5083 атомов. Обе зависимости демонстрируют рост с увеличением доли атомов титана. Причем диапазон изменения температур плавления и кристаллизации в таком изменении состава тернарных наночастиц  $Ti - Al - V$  практически одинаков.

Таблица 3. Расчётные значения температур плавления и кристаллизации для тернарной наночастицы  $Ti_xAl_{96-x}V_4$  размером  $N = 5083$  атома.

доля $Ti$ , %	$T_m$ , К	$T_c$ , К
10	552	413
30	640	479
50	763	579
70	863	677
90	921	755

Таблица 4. Конфигурации тернарной наночастиц при различных температурах (атомы титана показаны серым цветом, алюминий – синим, ванадий – красным).



В Таблице 4 представлен фазовый состав и соответствующие конфигурации (по атомам компонентов – 1 и по локальным распознанным фазам – 2), отвечающие различным температурам (данные рис. 1 г). Видно, что ИК ядра идентифицируются только выше температуры 720 К, ОЦК фаза в диапазоне от 350 до 800 К, а доминирующей ниже 700 К (твёрдая НЧ) является ГЦК фаза. Кроме того, при всех температурах наблюдается поверхностная сегрегация атомов алюминия, в то время как атомы ванадия практически не выходят за пределы второго третьего монослоя наночастицы.

#### **4. Заключение**

В данной работе по результатам серий компьютерных экспериментов были установлены и описаны различные сценарии кристаллизации тернарных наночастиц  $Ti_xAl_{96-x}V_4$ . Так была предложена идея классифицировать тернарные наночастицы  $Ti_xAl_{96-x}V_4$ , выделяя пять основных классов по количеству (полу)осей симметрии 5 порядка. Был изучен размерный эффект температуры плавления, отмечен размер, соответствующий «магическому» числу, температура плавления для которого существенно выше, чем в исследуемом размерном диапазоне. Кроме того, изучено влияние состава на значения температур плавления и кристаллизации в тернарной наночастице  $Ti_xAl_{96-x}V_4$  размер  $N = 5083$  атома. Полученные результаты, вносят вклад в понимание процессов структурообразования в тернарных наночастицах при изменении их размера и фазового состава.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

#### **Библиографический список:**

1. **Haghghi, N.R.** Size, morphology and optical properties of titanium-based colloidal nanoparticles prepared by dc electrical arc discharge in different liquids / N.R. Haghghi, R. Poursalehi // Procedia Materials Science. – 2015. – V. 11. – P. 661-665. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.11.018.
2. **Behera, A.** Ti-based nanoalloy in automobile industry / A. Behera, A. Behera // In: Micro and Nano Technologies, Nanotechnology in the Automotive Industry; ed. by H. Song et al. – Amsterdam: Elsevier, 2022. – Ch. 13. – P. 255-268. DOI: 10.1016/B978-0-323-90524-4.00013-X.
3. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov et al. // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.
4. **Мясниченко, В.С.** Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362. DOI: DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** О структурных превращениях в наночастицах титан–алюминий / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Е.М. Давыденкова и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 13-16.
6. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
7. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
8. **Bağ, Ö.** Influence of Al content on transformation temperature and activation energy of Ti–V–Al high temperature shape memory alloys / Ö. Bağ, S. Ergen, F. Yılmaz, U. Kölemen // Solid State Communications. – 2021. – V. 323. – Art. № 114104. – 5 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2020.114104.
9. **Ergen, S.** Determination of phase transformation and activation energy in high temperature shape memory Ti–V–Al alloy / S. Ergen // Hittite Journal of Science and Engineering. – 2018. – V. 5. – I. 1. – P. 63-68. DOI: 10.17350/HJSE19030000066.
10. **Ducherow, M.** Change in wear behaviour of Ti and Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V after plasma immersion ion implantation / M. Dutcherow, A. Fleischer, S. Mändl // Plasma Processes and Polymers. – V. 4. – I. S1. – P. S602-S606. DOI:

- 10.1002/ppap.200731414.
11. **Мясниченко, В.С.** О закономерностях структурообразования в тернарной системе Ti6Al4V / В.С. Мясниченко, П.С. Ершов, А.Н. Базулов и др. // XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», 18-22 сентября 2023, Иваново: тезисы конференции. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2023. – С. 141-142.
12. **Мясниченко, В.С.** Размерный эффект при кристаллизации тернарных наночастиц сплава Ti6Al4V / В.С. Мясниченко, П.В. Ершов, А.Н. Базулов и др. // XIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 15-19 мая 2023, Великий Новгород: сборник научных трудов. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2023. – С. 232-234.
13. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
14. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching modelling / P.M. Larsen, S. Schmidt, J. Schiøtz // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. – 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
15. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических nanoструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
16. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
17. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255. DOI: 10.1080/10420150108211842.
19. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
20. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колесов, С.С. Богданов. – Тверь: Изд-во Тверского государственного университета, 2021. – 168 с.
21. **Богданов, С.С.** Особенности процесса кристаллизации в биметаллических nanoструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колесов и др // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430. DOI: 10.26456/pcascn/2019.11.422.

**References:**

1. Haghghi N.R., Poursalehi R. Size, morphology and optical properties of titanium-based colloidal nanoparticles prepared by dc electrical arc discharge in different liquids, *Procedia Materials Science*, 2015, vol. 11, pp. 661-665. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.11.018.
2. Behera A., Behera A. Ti-based nanoalloy in automobile industry, *Micro and Nano Technologies, Nanotechnology in the Automotive Industry*, ed. by H. Song et al., Amsterdam, Elsevier, 2022, chapter 13, pp. 255-268. DOI: 10.1016/B978-0-323-90524-4.00013-X.
3. Myasniuchenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters, *Journal of Nano Research*, 2020, vol. 61, pp. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.
4. Myasniuchenko V.S., Ershov P.M., Sokolov D.N. et al. Zavisimost' temperatury steklovaniya bimetallicheskikh klastrov na osnove titana ot skorosti okhlazhdeniya [Dependence of glass transition temperature titanium-based bimetallic clusters on the cooling rate], *Fundamental'nye problemy sovremenennogo materialovedeniya [Basic Problems of Material Science]*, 2020, vol. 17, no. 3, pp. 355-362. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012. (In Russian).
5. Sdobnyakov N.Yu., Myasniuchenko V.S., Davydenkova E.M. et al. O strukturnykh prevrashcheniyakh v nanochastitsakh titan-alyuminij [About structural transformations in titanium-containing nanoparticles], *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta [Proceedings of the Kabardino-Balkarian State*

- University], 2019, vol IX, no. 4, pp. 13-16. (In Russian).*
6. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnicenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2052, art. no. 012038, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
7. Sdobnyakov N.Yu., Myasnicenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
8. Bağ Ö., Ergen S., Yilmaz F., Kölemen U. Influence of Al content on transformation temperature and activation energy of Ti–V–Al high temperature shape memory alloys, *Solid State Communications*, 2021, vol. 323, art. no. 114104, 5 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2020.114104.
9. Ergen S. Determination of phase transformation and activation energy in high temperature shape memory Ti-V-Al alloy, *Hittite Journal of Science and Engineering*, 2018, vol. 5, issue 1, pp. 63-68. DOI: 10.17350/HJSE19030000066
10. Ducherow M., Fleischer A., Mändl S. Change in wear behaviour of Ti and Ti6Al4V after plasma immersion ion implantation, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, issue S1, pp. S602-S606. DOI: 10.1002/ppap.200731414.
11. Myasnicenko V.S., Ershov P.S., Bazulev A.N. et al. O zakonomernostyakh strukturoobrazovaniya v ternarnoj sisteme Ti6Al4V [On the patterns of structure formation in the ternary system Ti6Al4V], *Tezisy XII Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Kinetika i mekhanizm kristallizatsii. Kristallizatsiya i materialy novogo pokoleniya» [Proceedings of the XII International Scientific Conference «Kinetics and mechanism of crystallization. Crystallization and new generation materials»]*, Ivanovo, September 18-22, 2023, Ivanovo: Ivanovo Publishing House, 2023, pp. 141-142. (In Russian).
12. Myasnicenko V.S., Ershov P.V., Bazulev A.N. et al. Razmernyj effekt pri kristallizatsii ternarnykh nanochastits splava Ti6Al4V, *Sbornik nauchnykh trudov XIII Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Khimicheskaya termodinamika i kinetika»*, Velikij Novgorod, May 15-19, 2023, Velikij Novgorod: NovSU Publ., 2023, pp. 232-234. (In Russian).
13. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
14. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. Robust structural identification via polyhedral template matching modelling, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 24, no. 5, art.no. 055007, 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
15. Myasnicenko V.S. *Molekulyarnodinamicheskoe modelirovanie i bioinspirirovannaya optimizatsiya binarnykh i trojnykh metallicheskikh nanostruktur (KlasterEvolushn)* [Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution)]. Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
16. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i kompyuternoje modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
17. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2001, vol. 153, issue 3, pp. 239-255. DOI: 10.1080/10420150108211842.
19. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
20. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalescensii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh: monografiya* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph], Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
21. Bogdanov S.S., Myasnicenko V.S., Kolosov A.Yu. et al. Osobennosti protsessa kristallizatsii v bimetallicheskikh nanostrukturakh pod vneshnim davleniem [The features of the crystallization process in bimetallic nanostructures under external pressure], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 422-430. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422. (In Russian).

*Original paper*

**SIZE EFFECT AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN TERNARY  
NANOPARTICLES  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$**

V.S. Myasnicenko, P.M. Ershov, S.A. Veresov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov  
*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495

**Abstract:** The final configurations obtained during crystallization in ternary metal nanoalloys  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  of various compositions were studied. The molecular dynamics method was used as an atomistic simulation method. Interatomic interaction was described by the tight-binding potential. The size dependence of melting temperatures, as well as changes in melting and crystallization temperatures with changes in the composition of ternary nanoparticles, have been determined. Based on the results of a series of computer experiments, differences in the crystallization scenarios of  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  ternary nanoparticles were established. A classification based on internal structure and degree of crystallinity was proposed and tested. For  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  ternary nanoparticles, five main classes are identified based on the number of (semi) axes of 5th order symmetry. Despite the fact that studying the segregation of components of  $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$  ternary nanoparticles was not the goal of the work, atomic configurations corresponding to different temperatures during the cooling process were constructed and described.

**Keywords:** *molecular dynamics method, tight-binding potential, ternary nanoparticles, structure formation, melting and crystallization temperatures.*

*Мясников Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Ершов Павел Михайлович – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Вересов Сергей Александрович – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Базулов Анатолий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Vladimir S. Myasnicenko – Researcher, General Physics Department, Tver State University*

*Pavel M. Ershov – Researcher, General Physics Department, Tver State University*

*Sergey A. Veresov – 2<sup>nd</sup> year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University*

*Anatolii N. Bazulev – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University*

*Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University*

Поступила в редакцию/received: 01.09.2023; после рецензирования/revised: 03.10.2023; принята/accepted: 06.10.2023.