

05

Механизмы диффузии по границам зерен в двумерных металлах

© Р.Ю. Ракитин, Г.М. Полетаев, М.С. Аксенов, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет, Барнаул
E-mail: genphys@agtu.secna.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2005 г.

Методом молекулярной динамики исследованы механизмы диффузии по границам зерен в двумерных металлах. Установлено, что диффузия осуществляется с помощью двух различных механизмов, в связи с чем для рассматриваемых металлов наблюдается отклонение от закона Аррениуса. Первый механизм заключается в образовании цепочек смещенных атомов вдоль границы между ядрами дислокаций (для большеугловых — между областями сжатия и растяжения); второй — в циклическом обмене местами атомов вблизи одного ядра дислокации (для большеугловых — вблизи дефектной области).

Границы зерен в металлах являются областями высокой диффузионной проницаемости и характеризуются коэффициентом диффузии $D_{gr.}$, значительно превышающим коэффициент диффузии D в объеме. Как показывают исследования [1–3], отношение $D_{gr.}/D$ зависит от взаимной ориентации зерен. При этом отношение $D_{gr.}/D$ уменьшается с увеличением плотности совпадающих узлов, т.е. когда граница содержит меньшую плотность структурных несовершенств (вакансии, межузельные атомы и дислокации) [1,4]. При исследовании механизмов диффузии по границам зерен целесообразно использовать методы компьютерного моделирования. Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики механизмов диффузии по границам зерен в двумерных металлах Ni, Cu и Al. Использование двумерной модели связано с тем, что она позволяет с помощью специальных визуализаторов наиболее наглядно изучать траектории смещения атомов в процессе диффузии.

Упаковка атомов моделируемых двумерных металлов соответствовала плоскости (111) ГЦК решетки. Межатомные взаимодействия описывались парными потенциалами Морзе. При определении параметров

потенциалов учитывались энергия сублимации модуля всестороннего сжатия и параметр решетки.

Движения атомов в молекулярно-динамической модели описывались с помощью дифференциальных уравнений Ньютона. При расчете учитывалось взаимодействие атомов на расстоянии 8 Å. Шаг пересчета по времени уравнений движения составлял 10^{-14} s. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов.

Межзеренная граница создавалась путем поворота относительно друг друга двух кристаллических блоков и последующего сопряжения. Полученные конфигурации расчетного блока использовались как стартовые в основных экспериментах.

Расчетный блок содержал от 8000 до 10 000 атомов. Во избежание миграции межзеренной границы за пределы расчетного блока на границы блока накладывались жесткие граничные условия. При расчете коэффициента диффузии эксперимент проводился в течение 300 ps ($3 \cdot 10^4$ итераций) при постоянной температуре. Погрешность определения коэффициента диффузии в этом случае как правило не превышала нескольких процентов. В завершении эксперимента расчетный блок охлаждался до 0 K, затем анализировались атомные смещения, найденные относительно начальных положений атомов, и рассчитывался коэффициент диффузии. При этом ширина границ зерен условно принималась равной 5 Å.

В первую очередь была исследована зависимость коэффициента зернограничной диффузии D_{gr} от температуры. Температура варьировалась начиная с температуры, при которой оказывалось возможным наблюдать диффузию с помощью метода молекулярной динамики, до температуры плавления. На рис. 1 изображены полученные зависимости $\ln D_{gr} = f(T^{-1})$ для двумерных Ni и Al с углом разориентации зерен $\Theta = 16^\circ$.

Как видно из рис. 1, закон Аррениуса для рассматриваемых металлов нарушается. Излом наблюдается при температуре порядка $0.7T_{mel}$, где T_{mel} — температура плавления. Для других углов разориентации зерен были получены аналогичные графики, но со смещенной точкой излома. Так, при малых углах разориентации (12°) точке излома соответствовала температура $0.6T_{mel}$, при больших же углах (19°) ее положение смещалось в сторону более высоких температур ($> 0.8T_{mel}$). При еще большем увеличении угла разориентации зерен зависимость $\ln D_{gr} = f(T^{-1})$ становилась линейной. Излом на графике

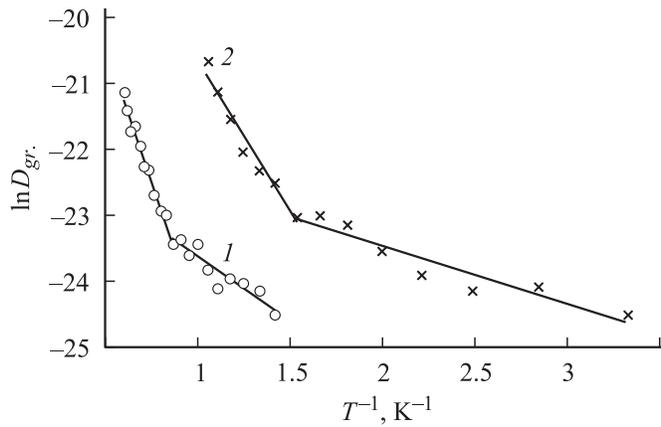


Рис. 1. Зависимость $\ln D_{gr.} = f(T^{-1})$ для двумерных металлов Ni (1) и Al (2), содержащих зерна с углом разориентации $\Theta = 16^\circ$. Сплошной линией показаны линейные аппроксимации.

$\ln D_{gr.} = f(T^{-1})$ можно объяснить тем, что зернограничная диффузия в рассматриваемых металлах осуществляется с помощью как минимум двух различных механизмов, вклад которых в общий процесс диффузии существенно изменяется при температуре порядка $\sim 0.7T_{mel.}$

Используя полученные графики (рис. 1), можно вычислить энергию активации диффузии по границам зерен (с углом разориентации $\Theta = 16^\circ$): при $T < 0.7T_{mel.}$ для Ni — 0.26 eV, Cu — 0.23 eV и Al — 0.09 eV; при $T > 0.7T_{mel.}$ для Ni — 0.87 eV, Cu — 0.43 eV и Al — 0.4 eV. Для сравнения, энергия активации вакансионного механизма диффузии для чистых двумерных металлов при использовании тех же потенциалов: Ni — 2.09 eV, Cu — 1.56 eV и Al — 1.17 eV.

Механизм зернограничной диффузии в двумерных металлах исследовался с помощью визуализатора траекторий атомных смещений. В результате молекулярно-динамических экспериментов было обнаружено, что важную роль в диффузии по границам зерен играют избыточный объем в ядрах зернограничных дислокаций и флуктуации местоположений самих ядер. С увеличением плотности зернограничных дефектов увеличивалась и скорость диффузии по границе.

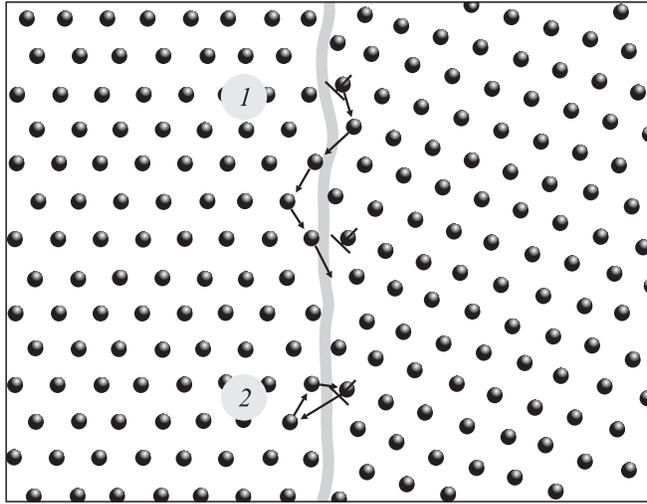


Рис. 2. Два типа механизмов диффузии по границам зерен в двумерных металлах (на примере границы $\Theta = 16^\circ$): 1 — переползание взаимодействующих дислокаций, 2 — циклический обмен местами атомов. Атомные смещения показаны черными стрелками в масштабе 1:1. Положение границы зерна отмечено серой линией.

Для малоугловых границ при температурах меньше $\sim 0.7T_{\text{mel}}$ как показали исследования, преобладает механизм диффузии, заключающийся в образовании цепочек смещенных атомов в направлении от одного ядра дислокации к другому, в результате чего происходит переползание взаимодействующих дислокаций в противоположные стороны. На рис. 2 изображен пример такого механизма (случай 1). В компьютерных экспериментах зачастую наблюдались также обратные цепочки атомных смещений, в результате которых атомы возвращались на свои первоначальные позиции. В таком случае более стабильными оказывались смещения атомов по замкнутым траекториям, которые возникали в результате заполнения вакансии, образовавшейся в первоначальной цепочке смещенных атомов, атомом, не принадлежащим этой цепочке.

Для большеугловых границ зерен механизм диффузии, по существу, тот же, однако, поскольку понятие зернограницных дислокаций в этом случае теряет смысл, его можно интерпретировать как взаимодействие пар точечных дефектов: зернограницных вакансий и межузельных атомов. В процессе тепловых движений атомов, как и в случае малоугловых границ, наблюдались цепочки смещенных атомов от областей сжатия (межузельный атом) в области растяжения (вакансия).

При температурах выше $\sim 0.7T_{\text{mel}}$ наблюдался другой механизм, аналогичный описанному в более ранней работе [5]. Этот механизм представляет собой циклический обмен местами атомов вблизи ядер зернограницных дислокаций. Схематически этот механизм изображен на рис. 2 (случай 2). Пустоты в ядрах дислокаций в процессе тепловых колебаний атомов могут вести себя подобно вакансиям при больших отклонениях соседних атомов. В такие моменты увеличивается вероятность занятия одним из соседних атомов прежнего положения вакансии. Циклический обменный механизм с участием вакансии (рис. 2) может включать и более трех атомов, но во всех случаях процесс активизируется вблизи дефектной области на границе. Данный механизм, как показали молекулярно-динамические исследования, наиболее вероятен при высоких температурах и малых плотностях зернограницных дислокаций.

Список литературы

- [1] Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 376 с.
- [2] Бокштейн С.З., Болберова Е.В., Кишкин С.Т., Костюкова Е.П., Мишин Ю.М., Разумовский И.М. // ФММ. 1984. Т. 58. № 1. С. 189–191.
- [3] Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. // Поверхность. 1982. № 6. С. 1–12.
- [4] Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- [5] Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 11. С. 30–34.