

07,01,08

Энергия активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al

© Е.Г. Харина, М.Д. Старостенков, Г.М. Полетаев, Р.Ю. Ракитин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru, genphys@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 сентября 2010 г.)

С использованием метода молекулярной динамики проведен расчет энергии активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al в зависимости от температуры и угла разориентации. Для сравнения применялось два типа потенциалов межатомного взаимодействия: парные Морза и многочастичные Клеры–Розато. Показано, что энергия активации зернограничной диффузии вследствие подключения дополнительных диффузионных механизмов растет с температурой; обнаружены три температурных диапазона с различными значениями энергии активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-08-00695-а.

В настоящее время в связи с интенсивным внедрением нанокристаллических материалов в различные отрасли промышленного производства изучение процессов и механизмов, лежащих в основе их особых прочностных свойства, является, несомненно, актуальным. Нанокристаллические материалы (поликристаллы с размерами зерен порядка нескольких десятков нанометров) обладают чрезвычайно развитыми межзеренными поверхностями, составляющими более 50% их объема из-за малого размера кристаллических зерен, в связи с чем очевидна важность изучения процессов, происходящих вблизи межзеренных границ и тройных стыков на атомном уровне [1,2]. В нанокристаллических материалах диффузия по границам зерен влияет на такие важные свойства, как пластичность [3], сверхпластичность и деформационное упрочнение, выявление механизмов реализации которых позволит влиять на эти свойства в заданном направлении.

Процессы диффузии, происходящие в области межзеренных границ в поликристаллах, изучаются сравнительно давно. Длительное время считалось, что основным механизмом диффузии по границам зерен является миграция вакансий или междоузельных атомов в плоскости границы [4–6]. Кроме того, выделяют так называемый трубочный механизм, основанный на дислокационной модели малоугловых границ [4–6] и заключающийся в миграции атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций. Вместе с тем данные представления не позволяли объяснить высокую интенсивность диффузии (по сравнению с диффузией в объеме зерен) между ядрами зернограничных дислокаций даже в случае малоугловых границ. Кроме того, оставался открытым вопрос относительно различия энергии активации зернограничной диффузии для средних и высоких температур. Для решения указанных проблем необходимо исследование динамики процессов на атомном уровне. С помощью прямых экспериментальных методов осуществить это весьма затруднительно. В данном случае наиболее эф-

фективным оказывается применение метода компьютерного моделирования, который позволяет изучать процессы, протекающие на атомном уровне, с использованием различных наглядных визуализаторов структуры. Достижения в области современной вычислительной техники позволяют исследовать практически любые процессы микроуровня [7].

Ранее в ряде работ [8–11], проведенных с использованием метода молекулярной динамики, были выявлены три основных механизма диффузии по границам зерен наклона: 1) перемещение атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций; 2) циклический механизм перемещения атомов вблизи ядер зернограничных дислокаций; 3) образование цепочек смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой. Исследования показали, что включение каждого из указанных механизмов зависит от температуры, а также от геометрии самой границы зерен (угла разориентации, положения и конфигурации зернограничных дислокаций). Различие энергии активации зернограничной диффузии при средних и высоких температурах было объяснено включением циклического механизма диффузии при высоких температурах, связанного также с механизмом миграции границы.

Настоящая работа посвящена поиску с помощью метода молекулярной динамики энергии активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al в зависимости от температуры и угла разориентации. Интерметаллид Ni_3Al выделяется из ряда подобных упорядоченных сплавов уникальным свойством — положительной температурной зависимостью предела текучести. В связи с этим такие сплавы находят практическое применение в качестве жаропрочных и высокопрочных конструкционных материалов.

Основной математического аппарата при компьютерном моделировании является потенциал межатомного взаимодействия. Его выбор в значительной мере влияет на точность и достоверность получаемых результатов.

Для описания межатомных взаимодействий в настоящей работе для сравнения использовались два типа потенциалов: парные потенциалы Морза [12] и многочастичные Клери–Розато [13]. В первом случае потенциальная энергия i -го атома находится с помощью выражения

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_j D\beta \exp(-ar_{ij}) (\beta \exp(-ar_{ij}) - 2), \quad (1)$$

во втором случае по формуле

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (2)$$

Здесь α , β , D , A , p , q , ξ , r_0 — параметры потенциалов, r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов Морза были взяты из работы [12], параметры потенциалов Клери–Розато — из [13]. Данные потенциалы хорошо зарекомендовали себя в ряде исследований [8–11, 14–18].

Расчетный блок в настоящей работе создавался посредством симметричного разворота двух кристаллов Ni_3Al на угол θ вокруг оси $\langle 111 \rangle$. Получающийся расчетный блок обрезался по краям таким образом, чтобы он приобрел форму параллелепипеда и не содержал по краям пустот. Атомы, находящиеся за границей этого параллелепипеда, удалялись. Затем удалялись атомы, находящиеся за линией межзеренной границы в области другого зерна. В зависимости от задаваемого значения угла θ получалась малоугловая или большеугловая граница зерен. Для расчета энергии активации зернограничной диффузии рассматривались три угла разориентации: $\theta = 7^\circ$ (малоугловая граница), $\theta = 16^\circ$ (промежуточное значение угла, при котором объединяются ядра зернограничных дислокаций и дислокационная структурная модель неприменима), $\theta = 22^\circ$ (большеугловая граница). Расчетный блок представлял собой бикристалл Ni_3Al с симметричной границей зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в центре. Количество атомов в расчетном блоке составляло от $3 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$. Вдоль оси наклона на границе блока были выложены периодические граничные условия, вдоль двух других осей — жесткие (для удержания границы в объеме блока в процессе компьютерного эксперимента). Шаг интегрирования по времени движения атомов был равен 10^{-14} с.

После процедуры удаления лишних атомов проводилась динамическая релаксация структуры при начальной температуре 0 К в течение 10 ps (1000 итераций) для приведения системы в состояние с минимальной энергией. При этом расчетный блок разогревался до температуры порядка 100 К вследствие высвобождения избыточной энергии. После низкотемпературной релаксации расчетный блок подвергался выдержке при заданном значении температуры в течение 200 ps (20000

итераций) компьютерного времени и последующему охлаждению до 0 К в течение 20 ps. Коэффициент диффузии вдоль оси X рассчитывался по формуле

$$D_x = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{0i} - x_i)^2}{2t}, \quad (3)$$

где x_{0i} — координата начального положения i -го атома, x_i — координата i -го атома в момент времени t , N — число атомов в расчетном блоке. Коэффициенты диффузии вдоль осей Y и Z рассчитывались аналогично. Средний коэффициент самодиффузии находился как среднее арифметическое значений D_x , D_y и D_z . Коэффициент диффузии рассчитывался отдельно для атомов Ni и Al. При определении коэффициента зернограничной диффузии ширина границ принималась равной 5 \AA . Строились

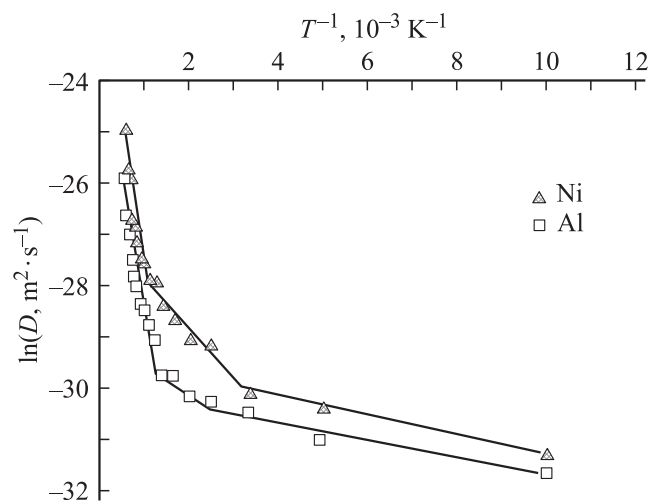


Рис. 1. Зависимость $\ln D(T^{-1})$, полученная для расчетного блока Ni_3Al с симметричной границей зерен наклона $\langle 111 \rangle$ $\theta = 7^\circ$ при использовании потенциалов Клери–Розато.

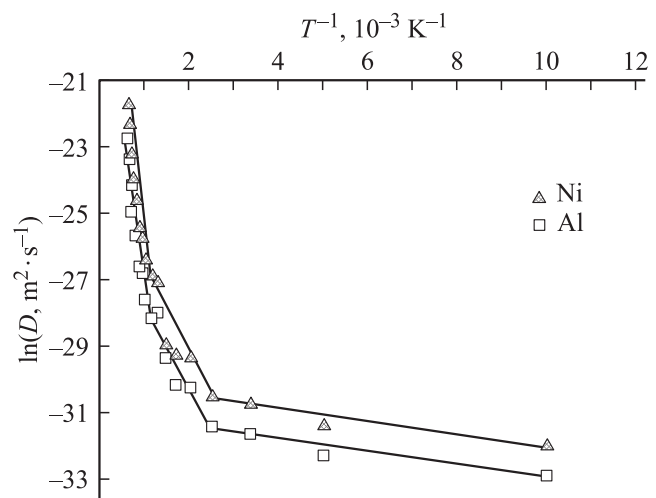


Рис. 2. Зависимость $\ln D(T^{-1})$, полученная для расчетного блока Ni_3Al с симметричной границей зерен наклона $\langle 111 \rangle$ $\theta = 22^\circ$ при использовании потенциалов Клери–Розато.

зависимости $\ln D$ от обратной температуры T^{-1} , при этом температура варьировалась от 100 до 1700 К. На рис. 1 и 2 изображены полученные зависимости для углов разориентации $\theta = 7$ и 22° при использовании многочастичных потенциалов Клери–Розато. При использовании потенциалов Морза были получены качественно аналогичные зависимости, однако смещенные в область более высоких температур по сравнению с зависимостями, полученными при использовании потенциалов Клери–Розато. По-видимому, это обусловлено тем, что температура плавления при описании межатомных взаимодействий потенциалов Морза была выше на 200–300 К (2000–2100 К), чем получаемая при использовании потенциалов Клери–Розато (1800 К).

Как видно из приведенных графиков, наклон зависимости $\ln D(T^{-1})$ неодинаков для разных значений температуры, причем излом не один, как характерно для экспериментальных зависимостей, а два. Такой результат был получен при использовании обоих типов потенциалов: Морза и Клери–Розато. Как уже указывалось выше, в работах [8–11] наличие излома было объяснено включением циклического механизма диффузии при высоких температурах, связанного также с механизмом миграции границы. Второй излом свидетельствует в пользу „включения“ дополнительного механизма диффузии при рассматриваемых температурах.

Как показали исследования динамики атомов с помощью визуализаторов атомных смещений, в первом температурном интервале (при невысоких температурах) в основном происходили единичные перескоки атомов в области зернограничных дислокаций. По мере перехода ко второму интервалу температур выше 400–500 К начиналась миграция атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций („трубочный“ механизм) — образование цепочек смещенных атомов от одной ступеньки на дислокации до другой. К концу второго температурного интервала начинали происходить циклические перестановки, включающие 2–3 атома, при переходе к третьему температурному интервалу это число возрастало до 5–6. При температурах выше 1000 К начал проявляться более сложный механизм образования цепочек смещенных атомов от ядра одной дислокации к ядру другой. В случае моделирования с использованием потенциала Морза „включение“ описанных механизмов происходило при более высоких значениях температуры, чем при использовании потенциалов Клери–Розато.

При температурах, близких к температуре плавления, выделить отдельные механизмы становится проблематичным, поскольку при этом начинается интенсивный процесс диффузии с участием всех механизмов. Различия в значениях температур включения указанных механизмов по подрешеткам Ni и Al наблюдалось только в случае малоугловых границ. При больших значениях угла θ механизмы диффузии по различным подрешеткам начинали действовать при одинаковых температурах.

С помощью полученных зависимостей $\ln D(T^{-1})$ были рассчитаны значения энергии активации зернограничной

Таблица 1. Энергии активации самодиффузии атомов Ni по границе зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni₃Al

$\theta, ^\circ$	Потенциал Клери–Розато		Потенциал Морза	
	Температурный интервал	Q, eV	Температурный интервал	Q, eV
7	$T < 300 \text{ K}$	0.03	$T < 600 \text{ K}$	0.04
	$300 < T < 900 \text{ K}$	0.18	$600 < T < 1300 \text{ K}$	0.27
	$T > 900 \text{ K}$	0.93	$T > 1300 \text{ K}$	1.03
16	$T < 400 \text{ K}$	0.02	$T < 400 \text{ K}$	0.03
	$400 < T < 900 \text{ K}$	0.14	$400 < T < 1000 \text{ K}$	0.15
	$T > 900 \text{ K}$	0.81	$T > 1000 \text{ K}$	0.72
22	$T < 400 \text{ K}$	0.02	$T < 500 \text{ K}$	0.03
	$400 < T < 900 \text{ K}$	0.15	$500 < T < 1000 \text{ K}$	0.15
	$T > 900 \text{ K}$	0.80	$T > 1000 \text{ K}$	0.69

Таблица 2. Энергии активации самодиффузии атомов Al по границе зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni₃Al

$\theta, ^\circ$	Потенциал Клери–Розато		Потенциал Морза	
	Температурный интервал	Q, eV	Температурный интервал	Q, eV
7	$T < 400 \text{ K}$	0.05	$T < 600 \text{ K}$	0.06
	$400 < T < 700 \text{ K}$	0.21	$600 < T < 1300 \text{ K}$	0.29
	$T > 700 \text{ K}$	1.17	$T > 1300 \text{ K}$	0.96
16	$T < 400 \text{ K}$	0.04	$T < 400 \text{ K}$	0.05
	$400 < T < 900 \text{ K}$	0.19	$400 < T < 1000 \text{ K}$	0.16
	$T > 900 \text{ K}$	0.91	$T > 1000 \text{ K}$	0.73
22	$T < 400 \text{ K}$	0.03	$T < 500 \text{ K}$	0.05
	$400 < T < 1000 \text{ K}$	0.18	$500 < T < 1000 \text{ K}$	0.09
	$T > 1000 \text{ K}$	1.01	$T > 1000 \text{ K}$	0.63

диффузии θ в различных температурных интервалах как тангенс угла наклона α зависимости к оси абсцисс

$$\theta = -k \operatorname{tg} \alpha = -k \frac{\partial \ln D}{\partial (T^{-1})}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура. Полученные значения энергии активации зернограничной диффузии для трех температурных интервалов приведены в табл. 1 и 2 отдельно для атомов Ni и Al в интерметаллиде Ni₃Al.

Атомы Ni диффундируют интенсивнее, чем атомы Al, однако энергии активации диффузии, как видно из табл. 1 и 2, для тех и других примерно одинаковы. Значения, полученные при использовании разных типов потенциалов, также отличаются слабо: основные качественные закономерности сохраняются в обоих случаях. С повышением угла разориентации энергия активации падает, это вызвано повышением плотности зернограничных дислокаций и диффузионной проницаемости границ. При этом падение энергии активации более заметно для малоугловых границ, при высоких значениях угла

разориентации она меняется незначительно. С ростом температуры средняя энергия активации диффузии повышается, это связано с тем, что при повышении температуры включаются механизмы диффузии, требующие для своей реализации более высоких затрат энергии.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. УФН **168**, 55 (1998).
- [2] И.П. Суздаев. Нанотехнологии: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [3] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько, Н.В. Скиба. ФТТ **47**, 1602 (2005).
- [4] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Metallurgia, М. (1986). 224 с.
- [5] Б.С. Бокштейн. Диффузия в металлах. Metallurgia, М. (1978). 248 с.
- [6] Г. Глейтер, Б. Чалмерс. Большеугловые границы зерен. Мир, М. (1975). 375 с.
- [7] А.В. Янилкин, П.А. Жиляев, А.Ю. Кукин, Г.Э. Норман, В.В. Писарев, В.В. Стегайлов. Вычислит. методы и программирование **11**, 111 (2010).
- [8] Р.Ю. Ракитин, Г.М. Полетаев, М.С. Аксенов, М.Д. Старостенков. Письма в ЖТФ **31**, 15, 44 (2005).
- [9] Р.Ю. Ракитин, Г.М. Полетаев, М.С. Аксенов, М.Д. Старостенков. Фундам. пробл. соврем. материаловедения **2**, 124 (2005).
- [10] M.D. Starostenkov, D.V. Sinyaev, R.Yu. Rakitin, G.M. Poletaev. Solid State Phenomena **139**, 89 (2008).
- [11] Г.М. Полетаев, А.Б. Юрьев, В.Е. Громов, М.Д. Старостенков. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК-металлах и интерметаллиде Ni_3Al . Изд-во СибГИУ, Новокузнецк (2008). 160 с.
- [12] А.И. Царегородцев, Н.В. Горлов, Б.Ф. Демьянов, М.Д. Старостенков. ФММ **58**, 336 (1984).
- [13] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [14] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Р. Мейер, Л.В. Редель, П. Энтель. ФТТ **45**, 1304 (2005).
- [15] Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков. ФТТ **52**, 1075 (2010).
- [16] E.F. Rexer, J. Jellinek, E.B. Krissinel, E.K. Parkes. J. Chem. Phys. **117**, 82 (2002).
- [17] S. Darby, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnson, C. Roberts. J. Chem. Phys. **116**, 1536 (2002).
- [18] R. Meyer, L.J. Lewis, S. Prakash, P. Entel. Phys. Rev. B **68**, 303 (2003).