

05;06

Влияние границ зерен на устойчивость нанокластеров алюминия

© А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов

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

E-mail: weckman@list.ru

Поступило в Редакцию 2 ноября 2018 г.

Методами молекулярной динамики проведено исследование устойчивости нанокластеров, окруженных матрицей идеального кристалла. Показано, что кластеры вплоть до размеров 10 nm являются неустойчивыми и растворяются в матрице.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47273.17579

Одним из важных вопросов, связанных с нанокристаллическим состоянием металлов, является устойчивость зерен. В настоящей работе предпринята попытка изучения данного вопроса с использованием компьютерной модели, описанной в [1]. Исследовались нанокластеры, окруженные металлической матрицей — идеальным кристаллом из того же материала, что и кластер. Кластер представлял собой усеченный кубоктаэдр, полученный путем отсечения у куба ребер плоскостями типа $\{110\}$ и углов плоскостями типа $\{111\}$ (рис. 1). В результате кластер имел форму многогранника, ограниченного наиболее плотно упакованными кристаллографическими плоскостями типа $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Параметр d , характеризующий его линейные размеры, задавался при моделировании кластера.

После формирования кластер поворачивали относительно геометрического центра на азимутальный (φ) и радиальный (θ) углы, после чего окружали матрицей. При этом кристаллографические направления решетки матрицы соответствовали кристаллографическим направлениям, изображенным на рис. 1. Следовательно, границы раздела кластер—матрица являются плоскими границами зерен (ГЗ) смешанного типа [1]. Расчеты проводились с использованием парного потенциала Морзе. Параметры потенциала соответствовали алюминию и были взяты из работы [2].

Как показано в [1], усредненные по ансамблю углов значения энергии границ кластер—матрица практически не зависят от размера кластера. Исключение составляют кластеры самых маленьких размеров (< 1 nm). Данный результат согласуется с полученным при исследовании индивидуальных плоских границ наклона [3–5]: энергия большеугловых ГЗ слабо зависит как от их вида, так и от угла разориентации.

Исследование поведения нанокластеров, окруженных матрицей, проводилось методом классической молекулярной динамики. Размеры кластеров d варьировались в пределах от 2 до 8 nm. Для каждого размера d было выбрано по восемь комбинаций азимутального и радиального углов поворота (φ и θ): 10–0, 20–0, 30–0, 40–0, 10–10, 20–20, 30–30, 40–40. Кластеры выдерживались при постоянной температуре 600 K в течение 10 000 шагов. Один шаг интегрирования по

времени движения частиц в методе молекулярной динамики был равен 0.01 ps. Таким образом, общее время эксперимента равнялось 100 ps. Использовались жесткие граничные условия. Удаленность закрепленных атомов от границы кластер—матрица составляла более пяти параметров решетки. Это позволяет утверждать, что закрепленные атомы не оказывают силового воздействия на атомы, находящиеся вблизи границы. В процессе работы компьютерной программы отслеживалось диффузионное движение атомов, создавался видеофайл перемещения атомов в сечении, соответствовавшем середине кластера, и производилась регистрация потенциальной и кинетической энергии, приходившейся в среднем на один атом расчетной ячейки.

Расчеты показали, что все кластеры „растворяются“ в матрице, при этом система эволюционировала к состоянию с минимумом потенциальной энергии. Поэтому главной задачей было определить по полученным данным, в какой момент происходит растворение кластера в зависимости от его параметров (размера d , азимутального φ и радиального θ углов поворота относительно матрицы).

В процессе проведения расчетов было замечено, что диффузионное движение атомов происходит только на границе кластер—матрица. Данное обстоятельство обусловлено наличием большого количества структурных вакансий на границе. Эти вакансии создают избыточный объем, который в значительной степени оказывает влияние на поведение системы. Расчет значения избыточного объема является непростой задачей, так как зависит

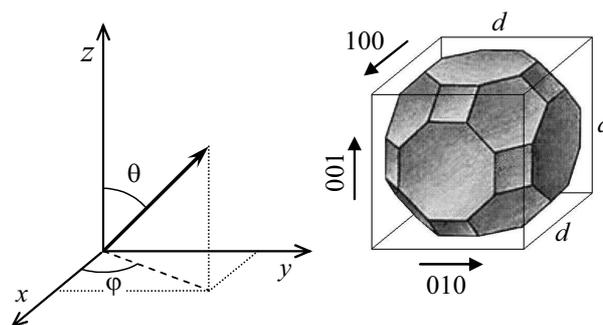


Рис. 1. Внешний вид моделируемого кристалла.

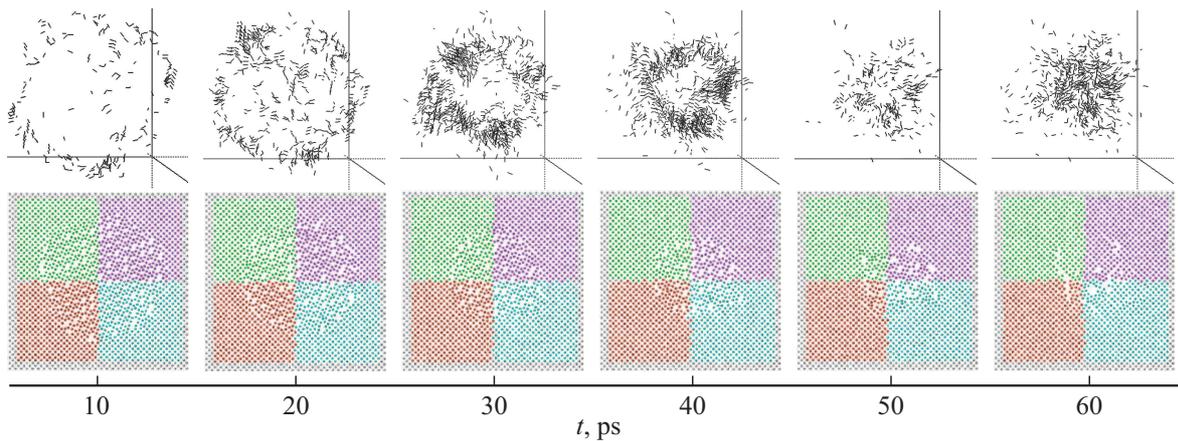


Рис. 2. Динамика диффузионного движения атомов и кадры растворения кластера в процессе релаксации.

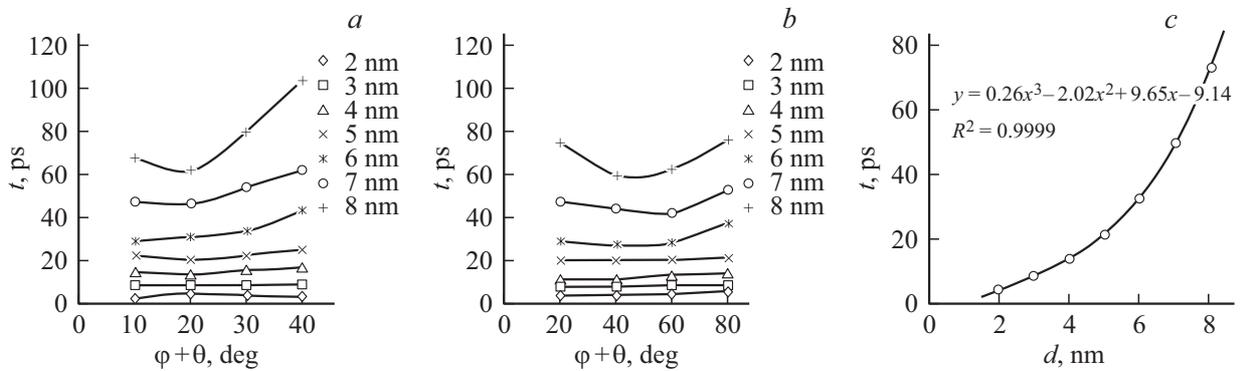


Рис. 3. Зависимости времени растворения кластера от ориентации относительно матрицы с нулевым радиальным углом (а), с ненулевым радиальным углом (b) и от размера кластера (с).

от того, какую область кристалла используют для его определения. В нашем случае логично было выбрать шаровой слой в области границы кластер–матрица. Поскольку границы являются плоскими ГЗ, а их толщина составляет по разным данным не менее двух параметров решетки, было принято решение взять толщину слоя, равную четырем параметрам кристаллической решетки: по два в каждом направлении от границы. В таблице приведены значения избыточного объема исследованных кластеров.

Видно, что при таком расчете свободный объем составляет от 2 до 6%, что, вообще говоря, достаточно много. Однако количество вакансий, рассчитанное на весь расчетный блок, не превышает 1.5% от общего числа атомов. Кроме того, не наблюдается зависимости значений избыточного объема ни от ориентации кластера, ни от его размеров. Этот результат согласуется с полученным при исследовании ГЗ [6], избыточный объем которых не зависит ни от их вида, ни от угла разориентации.

Динамика диффузионного движения атомов кластера с размером $d = 8 \text{ nm}$ и углами поворота $\varphi = 20^\circ$ и $\theta = 20^\circ$ представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что

Свободный объем границы кластер–матрица в расчете на объем шарового слоя, содержащего границу

$\varphi, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	Размер кластера d						
		2 nm	3 nm	4 nm	5 nm	6 nm	7 nm	8 nm
10	0	0.036	0.036	0.034	0.046	0.042	0.040	0.044
20	0	0.043	0.039	0.043	0.031	0.041	0.043	0.039
30	0	0.021	0.032	0.049	0.040	0.047	0.039	0.039
40	0	0.029	0.030	0.042	0.043	0.038	0.040	0.040
10	10	0.053	0.058	0.058	0.054	0.060	0.056	0.058
20	20	0.052	0.050	0.053	0.056	0.054	0.054	0.054
30	30	0.050	0.049	0.057	0.056	0.064	0.057	0.064
40	40	0.049	0.048	0.056	0.056	0.059	0.056	0.056

в начале эксперимента ($t < 40 \text{ ps}$) диффузия идет только по границе кластер–матрица. В процессе релаксации эта область уменьшается, причем диффузионное движение в середине кластера отсутствует. Уменьшение размеров кластера не сопровождается изменением внутренней структуры кластера. В момент времени $t = 50 \text{ ps}$ в центре кластера остается область порядка 2–3 параметров решетки, в которой также нет перескоков атомов. На

этом этапе кластер практически аннигилировал. И наконец, при времени эксперимента 60 ps кластер становится настолько малым, что диффузионное движение занимает весь его объем. На этом этапе можно считать, что весь кластер растворился в матрице.

После обобщения полученных экспериментальных данных по диффузионному движению атомов и видео-ряду нами были установлены закономерности времени растворения кластера в матрице. Эти результаты отражены на рис. 3.

На рис. 3, *a* представлена зависимость времени растворения кластера с нулевым радиальным углом θ . Для кластеров с размерами 5 nm и менее зависимость времени растворения от их ориентации относительно матрицы отсутствует. Для кластеров с размерами 6 nm и более появляется зависимость от угла разворота. С увеличением φ время растворения имеет тенденцию к росту, причем рост не является линейным.

На рис. 3, *b* изображены зависимости времени растворения кластера с ненулевым радиальным углом θ . Из рисунка видно, что для кластеров с размером 5 nm и менее отсутствует зависимость времени растворения от их ориентации относительно матрицы. Кластеры больших размеров растворяются за разное время, но какой-либо тенденции влияния ориентации в матрице не наблюдается.

Из рис. 3, *a* и *b* также видно, что время аннигиляции кластеров растет с увеличением их размера. Это объясняется тем, что диффузионный процесс идет только по границе кластер–матрица. В связи с этим представляет интерес выяснение зависимости среднего времени аннигиляции от размеров кластера. Эта зависимость приведена на рис. 3, *c*. Видно, что она носит явный степенной характер. Параметры аппроксимации и величина ее достоверности R^2 отражены на рисунке и позволяют оценить время аннигиляции для кластеров больших размеров, чем исследованные в настоящей работе. Можно ожидать, что нанозерна алюминия, окруженные матрицей, станут устойчивыми, если их размеры превысят значение 10 nm.

Список литературы

- [1] Векман А.В., Адарич Н.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Агейкова Л.Н. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. Т. 8. № 2. С. 24–27.
- [2] Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. // *ФММ*. 1984. Т. 58. № 2. С. 336–343.
- [3] Rittner J.D., Seidman D.N. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 10. P. 6999–7015.
- [4] Tschopp M.A., McDowell D.L. // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. N 25. P. 3871–3892.
- [5] Homer E.R., Foiles S.M., Holm E.A., Olmsted D.L. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. N 4. P. 1048–1060.
- [6] Векман А.В. Атомная структура и энергия границ зерен наклона типа [100] в кубических кристаллах. Канд. дис. Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2000. 182 с.