

01.07.13

## Базовые элементы структуры границ зерен наклона. Часть I. Ось разориентации [100]

© А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов

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

E-mail: weckman@list.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 12 марта 2020 г.

Принята к публикации 6 августа 2020 г.

Методами компьютерного моделирования проведен расчет структуры и энергии симметричных границ зерен наклона с осью разориентации [100]. Расчеты проводились с использованием структурно-вакансионной модели, ранее разработанной авторами. Углы разориентации границ зерен общего типа варьировались от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , а шаг составил  $1^\circ$ . Специальные границы зерен имели обратную плотность совпадающих узлов  $\Sigma \leq 53$ . Расчет проводился с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клеры–Розато. Показано, что зависимость энергии границ зерен от угла разориентации при расчете разными потенциалами имеет похожий вид, а их структура не зависит от выбора потенциала и хорошо согласуется с электронно-микроскопическими изображениями высокого разрешения. На энергетической кривой выделенной является только одна специальная граница зерен —  $\Sigma 5(013)$ . Обнаружено, что структура границ зерен может быть представлена ограниченным числом групп атомов, которые были названы базовыми структурными элементами. Структура малоугловых границ зерен с углом разориентации менее  $8^\circ$  описывается чередованием базового структурного элемента типа  $D$  и идеального кристалла, от  $8^\circ$  до  $13^\circ$  —  $C$  и  $D$ , от  $14^\circ$  до  $23^\circ$  —  $B$  и  $C$ . Большеугловые границы в диапазоне углов разориентации от  $24^\circ$  до  $37^\circ$  содержат только элементы тип  $B$ , от  $38^\circ$  до  $50^\circ$  —  $A$  и  $B$ , больше  $50^\circ$  — только  $A$ .

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, граница зерен, структурно-вакансионная модель, базовые структурные элементы.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50201.397

### 1. Введение

Границы зерен (ГЗ) являются одним из основных элементов дефектной структуры поликристаллов. Первые исследования представляли границу как бесструктурную аморфную область. Развитие методов исследования привело к тому, что в 1949 г. была предложена модель решетки совпадающих узлов (PCY) [1]. Эта модель дала возможность ввести понятие границ специального типа, а ее развитие привело к модели структурных единиц (СЕ) [2]. Хотя авторы не называли свою модель моделью структурных единиц, в этой работе предложены основные ее принципы, сформулированные на примере границ с осью разориентации [100]. Построив в модели PCY границу  $\Sigma 17$  и две ГЗ  $\Sigma 5$  с углами разориентации  $28.1^\circ$ ,  $36.9^\circ$  и  $53.1^\circ$  соответственно, авторы обнаружили повторяющиеся группы атомов в их структуре и обозначили их символами „4“, „3“ и „2“. Такое обозначение является вполне логичным, поскольку указывает на плоскость залегания этих ГЗ — (014), (013) и (012) соответственно. Граница  $\Sigma 13$  с углом разориентации  $22.6^\circ$  так же рассмотренная в этой работе и получается из модели PCY заменой двух самых сближенных атомов одним. Таким образом, структурный элемент этой ГЗ получается добавлением атома в плоскости границы к элементу „4“. Произвольные ГЗ с

углами разориентации  $\Theta < 28.1^\circ$  рассматриваются как чередование участков идеального кристалла и элементов „4“. Авторы выделяют еще три диапазона углов разориентации:  $28.1^\circ < \Theta < 36.9^\circ$ ,  $36.9^\circ < \Theta < 53.1^\circ$  и  $\Theta > 53.1^\circ$ . В этих диапазонах произвольные границы представляются набором элементов „4“ и „3“, „3“ и „2“, „2“ и идеального кристалла соответственно. Для примера в работе рассмотрены структуры симметричных границ с углами разориентации  $61.9^\circ$ ,  $67.4^\circ$ ,  $73.7^\circ$  и  $79.6^\circ$ , которые имели структуры  $-|212|212|-$ ,  $-|21|21|-$ ,  $-|121|121|-$  и  $-|11211|11211|-$ , где символом „1“ обозначены участки идеального кристалла. Авторы также утверждали, что данный принцип можно распространить и на другие типы границ.

Серия работ [3–5] опубликованных Саттоном и Витеком в 1983 г. посвящена изучению структуры ГЗ с точки зрения модели СЕ. В первой [3] рассмотрена структура симметричных ГЗ с осями разориентации [100], [110] и [111], вторая [4] посвящена несимметричным границам, а третья [5] обобщению результатов и анализу влияния структуры границ на их свойства. Для симметричных ГЗ с осью [100] рассмотрено пять специальных границ  $\Sigma 1$ ,  $\Sigma 41$ ,  $\Sigma 37$ ,  $\Sigma 17$  и  $\Sigma 5$  с углами разориентации  $0^\circ$ ,  $12.68^\circ$ ,  $18.92^\circ$ ,  $28.87^\circ$  и  $36.87^\circ$ . Параметры потенциала межатомного взаимодействия при моделировании соответствовали меди. Граница  $\Sigma 1$

представляет собой идеальный кристалл, структурный элемент которой был обозначен символом „А“, а  $\Sigma 5$  — состоит из элементов типа „В“. Структура остальных границ:  $\Sigma 41$ —АААВВ.АААВ;  $\Sigma 37$ —ААВАВ и  $\Sigma 17$ —АВВ, т.е. все промежуточные по углам границы состоят из элементов границ  $\Sigma 1$  и  $\Sigma 5$ , которые были названы предпочтительными.

Более подробное описание структуры границ с осью разориентации [100] можно найти в работах [6,7]. В этих работах на примере меди рассмотрена структура границ во всем диапазоне углов разориентации. Как и в [3] структурные элементы идеального кристалла (в работе обозначенного границей  $\Sigma 1$ ) названы структурными единицами типа „А“. Для границы  $\Sigma 5$  с углом разориентации  $36.87^\circ$  обнаружены две структурные единицы — соответствующая модели РСУ (названа „В“) и содержащая одну вакансию на структурную единицу (названа „В“). Элементами типа „С“ и „С“ названы структурные единицы ГЗ  $\Sigma 5$  с углом разориентации  $53.13^\circ$ , также совпадающие со структурой в модели РСУ и с одной вакансией соответственно. Элемент типа „D“ соответствует идеальному кристаллу, полученному поворотом каждой половинки бикристалла на угол  $45^\circ$ . Таким образом, авторы выделяют три диапазона углов  $0^\circ$ – $36.87^\circ$ ,  $36.87^\circ$ – $53.13^\circ$  и  $53.13^\circ$ – $90^\circ$  в которых любые границы состоят из элементов: А, В и В'; В, В', С и С'; С, С' и D, причем стабильные структуры границ могут содержать от одной до восьми модификаций с разным чередованием структурных элементов. Примечательно, что энергии различных модификаций структур могут иметь как близкие значения, так и значительно отличаться друг от друга. Например, границы  $\Sigma 41$  и  $\Sigma 13$  имеют разброс энергий менее 0.5%, тогда как для ГЗ  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 17$  и  $\Sigma 73$  — более 17%. В [8] моделировались ГЗ с осью разориентации [100] в Ni, Al и Ni<sub>3</sub>Al. Результаты, полученные в этой работе, согласуются с результатами исследований, приведенными в работах [6,7].

Применение модели SE встречается не только при моделировании ГЗ в металлах. Например, в работах [9,10] изучается структура симметричных ГЗ с осью разориентации [100] в кремнии. Авторы выделяют четыре структуры, названные элементами А, А', В и С. Исследована структура 18-ти границ. Границы с углами разориентации  $0^\circ$ – $53.13^\circ$  состоят из элементов А, А' и В, а  $53.13^\circ$ – $90^\circ$ —А и С. Сама граница  $\Sigma 5$  описана либо элементами В, либо С.

Есть и более поздние работы использующие принципы, заложенные в [2]. Например, авторы [11] провели моделирование ГЗ с использованием дисклинационной модели. Изучались ГЗ в меди и никеле. В отличие от работ Саттона и Витека авторы обнаружили, что структура типа В неустойчива и всегда релаксирует к структуре В'. В остальном данное исследование совпадает с результатами ранее проведенных расчетов. В работе [12] поиск структурных единиц проведен в вольфраме. Показано, что для оси [100] в вольфраме существует только четыре короткопериодических ГЗ.

Несмотря на широкое применение возможности модели SE для прогнозирования свойств ГЗ остаются ограниченными, что связано с множественностью структур на атомном уровне [13]. В работе [14] предложен общий подход, в котором ГЗ рассматривается как дефект, имеющий фазовые переходы, при которых их структура и свойства могут изменяться прерывисто при критических значениях термодинамических параметров, таких как температура, давление и химический потенциал. Сама атомная структура при этом не анализируется. А в работах [15,16] изменение структурных единиц рассматриваются как фазовые переходы на ГЗ.

Таким образом, хотя большинство работ проведенных в рамках модели SE показывают совпадающие результаты, имеются разночтения в строении границ полученных разными авторами. Целью настоящей работы является исследование атомного строения ГЗ наклона с осью разориентации [100], выявление индивидуальных особенностей и общих закономерностей строения границ в рамках модели SE.

## 2. Модель

Исследование проведено с использованием разработанной ранее структурно-вакансионной модели ГЗ. Основные положения модели изложены в работах [17,18]. Данная модель позволяет определять атомную структуру ГЗ наклона общего и специального типа. В основе используемой модели лежит потенциальная энергия атомов. Исходная конфигурация атомов выбирается в модели РСУ. При этом часть атомов в области ГЗ находятся на расстоянии, отличающемся от равновесного, в результате чего граница в модели РСУ имеет высокое значение энергии. Введение дополнительных атомов и вакансий стабилизирует структуру границы и значительно понижает ее энергию. Данная процедура называется вакансионной релаксацией [19,20]. После вакансионной релаксации проводится смещение атомов под действием межатомных сил, которое дополнительно понижает энергию ГЗ и стабилизирует ее структуру. Расчеты проводились с использованием парного потенциала Морзе [21] и многочастичного потенциала Клерии–Розато [22]. Параметры потенциалов соответствовали алюминию. Сравнение данных, полученных при использовании двух разных потенциалов, показало, что структура ГЗ не зависит от выбора вида потенциала [18,23].

На рис. 1 представлена зависимость энергии стабильных ГЗ с осью разориентации [100]. Были рассчитаны структура и энергия границ общего типа во всем интервале углов разориентации  $\Theta$ . Шаг по углам разориентации составил один градус. Специальные ГЗ отмечены на рисунке маркерами. Цифрами обозначена обратная плотность совпадающих узлов этих границ в соответствии с моделью РСУ. Параметры специальных ГЗ, рассчитанных в работе, приведены в таблице.

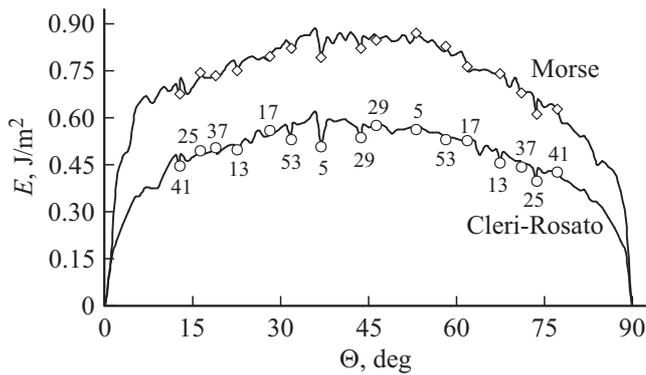


Рис. 1. Зависимость энергии ГЗ от угла разориентации.

Как видно из рис. 1 зависимости имеют подобный вид, отсутствуют глубокие провалы энергии для специальных ГЗ, выделенными на энергетической кривой является только граница  $\Sigma 5(013)$ . Кривая, рассчитанная с использованием потенциала Морзе, дает более высокие значения энергии по сравнению с потенциалом Клери-Розато. Величина энергии большеугловых ГЗ, полученная с использованием потенциала Морзе лежит в диапазоне  $0.70-0.85 \text{ J/m}^2$ , а полученная с использованием потенциала Клери-Розато —  $0.45-0.55 \text{ J/m}^2$ . Экспериментальное значение энергии ГЗ для алюминия составляет  $0.60 \text{ J/m}^2$  [24], т. е. энергия, полученная с применением парного потенциала, является завышенной, а многочастичного — заниженной.

### 3. Результаты и их обсуждение

Так как каждая ГЗ специального типа состоит из набора одинаковых структурных элементов, то логично будет начать рассмотрение со специальных границ. Начнем с двух наиболее изученных границ  $\Sigma 5(012)$  и  $\Sigma 5(013)$ . Структурные элементы этих ГЗ в нашей модели представлены на рис. 2. Большими кругами обозначены атомы ближней к наблюдателю плоскости, а маленькими — следующей за ней плоскости, которая находится на расстоянии  $a/2$  ( $a$  — параметр решетки). Каждый элемент данных границ может быть

представлен в виде набора групп атомов, выделенных линиями разного типа. Эти группы атомов мы назвали базовыми структурными элементами типа A (рис. 2, a) и B (рис. 2, b). Серым цветом ограничены структурные элементы границ в модели РСУ, а стрелка означает то, что элемент смещен на одну плоскость от наблюдателя. Объемный вид этих групп атомов представлен на рис. 2, c и рис. 2, d соответственно. Данные структурные элементы получаются из структуры РСУ при удалении двух атомов на один период повторяемости.

$\Sigma$	$hkl$	$\Theta, ^\circ$	$\Sigma$	$hkl$	$\Theta, ^\circ$
5	0 1 3	36.87	5	0 1 2	53.13
13	0 1 5	22.62	13	0 2 3	67.38
17	0 1 4	28.07	17	0 3 5	61.93
25	0 1 7	16.26	25	0 3 4	73.74
29	0 2 5	43.60	29	0 3 7	46.40
37	0 1 6	18.92	37	0 5 7	71.08
41	0 1 9	12.68	41	0 4 5	77.32
53	0 2 7	31.89	53	0 5 9	58.11

Как можно видеть из рис. 1 две специальные границы  $\Sigma 29(025)$  и  $\Sigma 29(037)$  лежат на энергетической кривой между границами  $\Sigma 5(012)$  и  $\Sigma 5(013)$ . В соответствии с моделью СЕ данные границы могут иметь собственные структурные элементы, либо состоять из элементов границ представленных на рис. 2. На рис. 3 представлены структурные элементы этих границ. Граница  $\Sigma 29(025)$  состоит из строго чередующихся базовых структурных элементов типа A и B, расстояние между которыми примерно равно радиусу первой координационной сферы. В структуре границы  $\Sigma 29(037)$  наряду с элементами типа A и B присутствует группа атомов, которая совпадает со структурой границы  $\Sigma 5(012)$  в модели РСУ. Ее объемный вид представлен на рис. 3, c.

Рассмотрим структуру специальных ГЗ со значениями угла разориентации больше, чем у границы  $\Sigma 5(012)$ . Их периоды представлены на рис. 4. На рисунке границы расположены в порядке возрастания их углов  $\Theta$  (см. таблицу). При внимательном изучении структуры этих

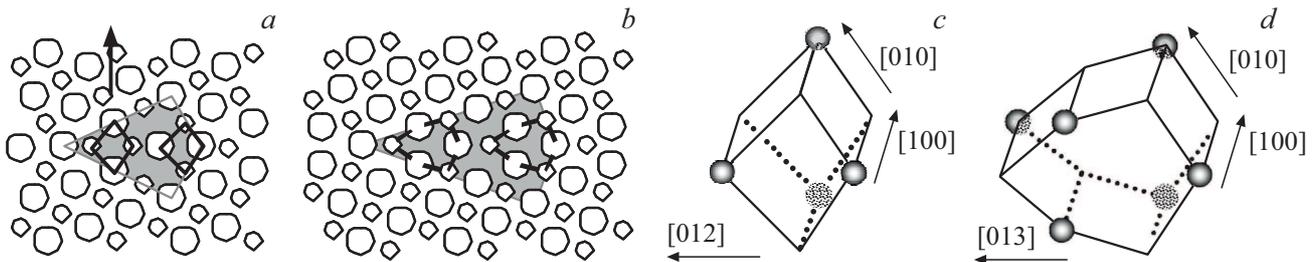
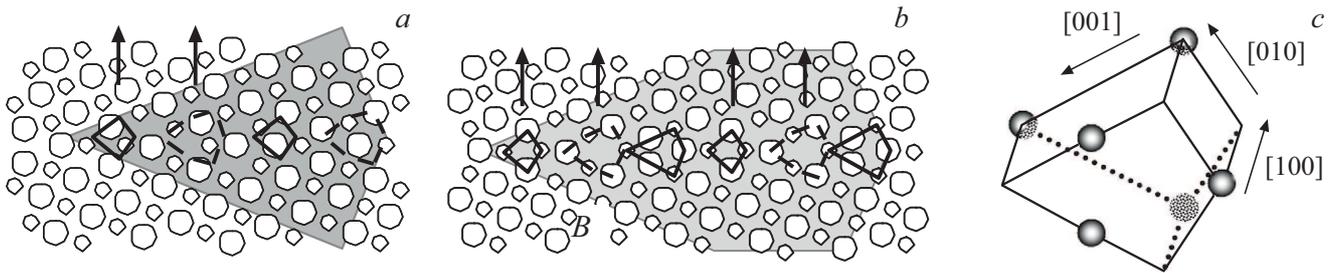
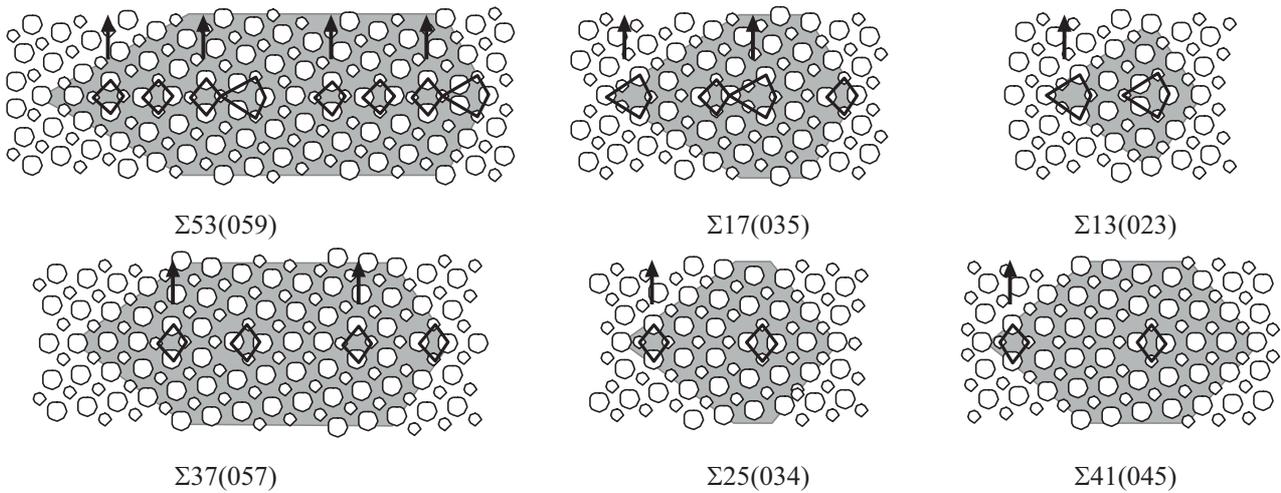


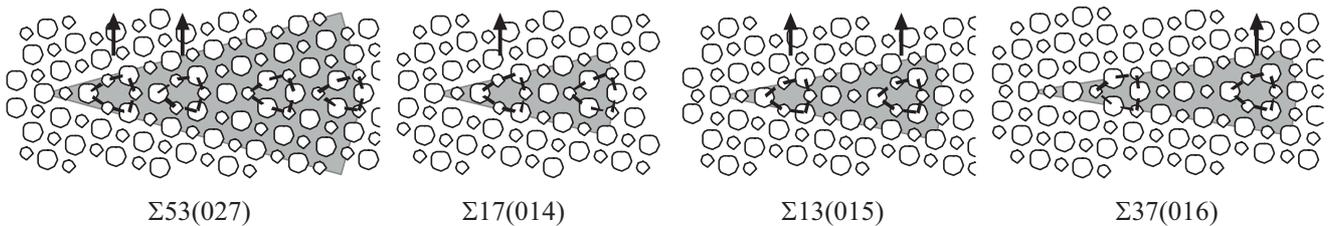
Рис. 2. Структурные элементы специальных ГЗ  $\Sigma 5(012)$  (a) и  $\Sigma 5(013)$  (b) и базовые структурные элементы типа A (c) и типа B (d).



**Рис. 3.** Структурные элементы специальных ГЗ (а)  $\Sigma 29(025)$  (а) и  $\Sigma 29(037)$  (b) и РСУ модификация базового структурного элемента типа А (с).



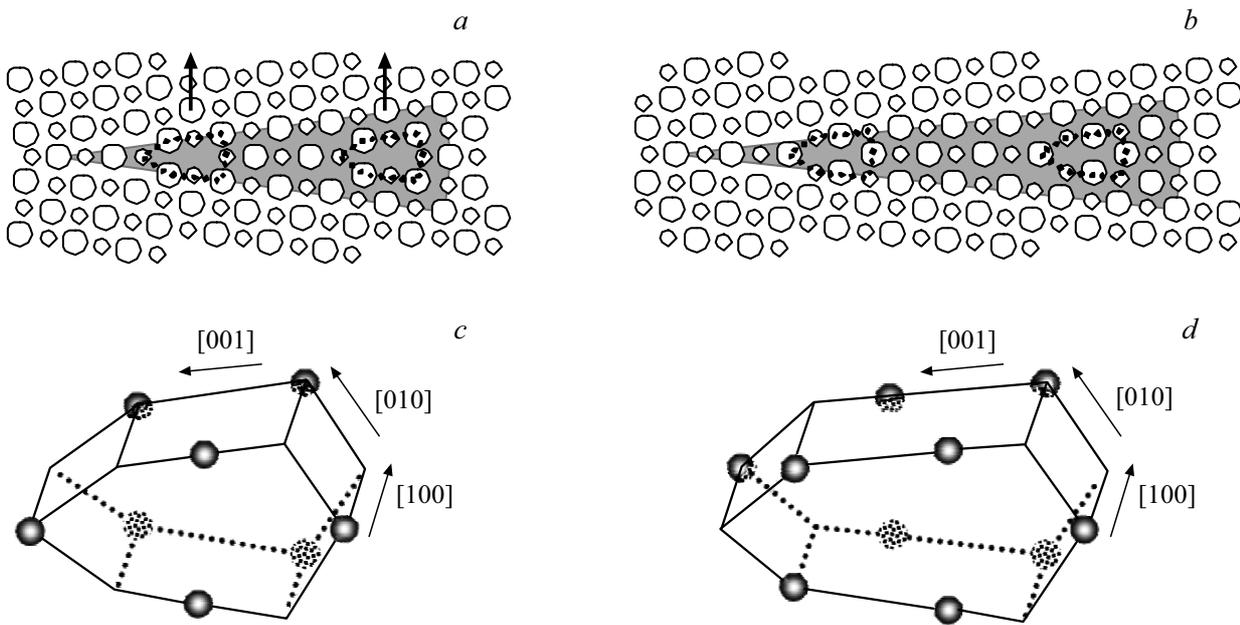
**Рис. 4.** Структурные элементы специальных ГЗ с углами разориентации больше, чем у  $\Sigma 5(012)$ .



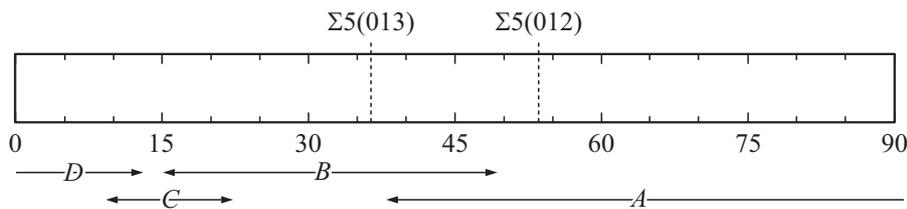
**Рис. 5.** Структурные элементы специальных ГЗ с углами разориентации меньше, чем у  $\Sigma 5(013)$ .

границ были обнаружены две особенности. Во-первых, все границы составлены из структурных элементов типа А и его РСУ модификации, т.е. структурных элементов границы  $\Sigma 5(012)$ . Во-вторых, по мере увеличения угла разориентации  $\Theta$ , расстояние между структурными элементами растёт, а область бикристалла между ними представляет собой почти идеальный кристалл. Анализ границ общего типа показал, что все границы с  $\Theta \geq 54^\circ$  тоже состоят из этих элементов. Эти особенности являются вполне логичными. При развороте кристалла вокруг оси разориентации граница образуется сочленением плоскостей типа (001). Угол между этими плоскостями и является углом  $\Theta$ . При проведении

вакансионной релаксации часть из атомов удаляется из области ГЗ что приводит к образованию распределённых вакансий [18] и, следовательно, возникают элементы типа А. Там где возникновение распределённой вакансии оказывается энергетически не выгодным, образуется элемент типа РСУ модификация элемента А. Промежутки между структурными элементами заполняются участками почти идеального кристалла. При увеличении угла разориентации границу можно рассматривать как структуру образованную сочленением плоскостей (110) под малыми углами. При увеличении угла  $\Theta$  угол между этими плоскостями уменьшается, что и приводит к образованию участков идеального кристалла.



**Рис. 6.** Структурные элементы специальных ГЗ с малыми углами разориентации  $\Sigma 25(017)$  (a) и  $\Sigma 41(019)$  (b). Базовые структурные элементы ГЗ типа C (c) и типа D (d).



**Рис. 7.** „Шкала“ базовых структурных элементов ГЗ с осью разориентации [100].

Структура специальных ГЗ с углами разориентации меньше, чем у  $\Sigma 5(013)$  имеет вид, представленный на рис. 5. Границы представлены в порядке уменьшения их углов разориентации (см. таблицу). Как и в случае границ с углами  $\Theta \geq 53.13^\circ$  наблюдаются две особенности: границы составлены из структурных элементов типа B, т.е. структурных элементов границы  $\Sigma 5(013)$  и по мере уменьшения угла разориентации, расстояние между структурными элементами растёт, а область между ними представляет собой почти идеальный кристалл. Анализ границ общего типа показал, что структурные элементы типа B встречаются в структурах с  $15^\circ \leq \Theta \leq 50^\circ$ .

Такая структура большеугловых границ объясняется тем, что при уменьшении угла разориентации с одной стороны все больше атомов плоскостей (001) сближается друг с другом, а с другой образуются области с значительным избыточным объемом. В процессе вакансионной релаксации образовавшиеся полости заполняются дополнительными атомами, а один из сблизившихся удаляется. Например, ГЗ  $\Sigma 53$  и  $\Sigma 17$  содержат по шесть и четыре распределенные вакансии соответственно. В границах  $\Sigma 13$  и  $\Sigma 27$  наряду с распре-

деленными вакансиями, число которых четыре и шесть соответственно, на период повторяемости добавляется по два дополнительных атома.

Еще две специальные ГЗ  $\Sigma 25$  и  $\Sigma 41$  можно отнести к малоугловым, т.к. их углы разориентации равны  $6.26^\circ$  и  $12.68^\circ$  соответственно. Базовый структурный элемент этих границ отличается от базовых структурных элементов большеугловых ГЗ. На рис. 6, a и b изображены периоды повторяемости данных границ, а на рис. 6, c объемный вид структурного элемента этих ГЗ, обозначенный нами символом „C“. Как и в случае большеугловых границ с уменьшением угла разориентации увеличивается расстояние между базовыми элементами.

Анализ структуры малоугловых ГЗ общего типа показал, что постепенная смена структурных элементов с типа B на тип C происходит, когда угол разориентации становится меньше  $23^\circ$ . А в границах с углами разориентации меньше  $15^\circ$  элемент типа B не встречается. Наряду с структурными элементами типа C в малоугловых ГЗ общего типа присутствуют так же элементы типа D, объемный вид которых представлен на рис. 6, d, причем с уменьшением угла  $\Theta$  элементов типа C становится

все меньше, а элементов типа  $D$  больше. Минимальный угол разориентации в котором было отмечено наличие структурных элементов  $C$  был равен  $8^\circ$ .

Таким образом, структура всей совокупности ГЗ с осью разориентации  $[100]$  состоит всего из четырех базовых структурных элементов. На рис. 7 представлена „шкала“ базовых структурных элементов. Эта „шкала“ показывает в пределах каких углов разориентации границы зерен содержат базовые структурные элементы определенного типа.

#### 4. Заключение

В рамках структурно-вакансионной модели рассчитана атомная структура ГЗ наклона с осью разориентации  $[100]$ . Изучались границы общего и специального типов, углы разориентации которых варьировались по полному угловому диапазону — от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . При расчете энергии ГЗ использовались парный потенциал Морзе и многочастичный потенциал Клери–Розато. Структуры ГЗ, полученные с использованием этих потенциалов, совпадают с высокой точностью. Зависимости энергии ГЗ от угла разориентации имеют подобный характер. Энергия, рассчитанная с использованием потенциала Морзе, завышена относительно экспериментального значения, а рассчитанная с использованием потенциала Клери–Розато, напротив — занижена.

Анализ атомной структуры позволил выделить базовые структурные элементы, из которых построены все симметричные ГЗ наклона, как общего, так и специального типов. Исследованы закономерности присутствия базовых структурных элементов в зависимости от угла разориентации. Специальные ГЗ  $\Sigma 5(012)$  и  $\Sigma 5(013)$  состоят из базовых структурных элементов одного типа —  $A$  и  $B$  соответственно. Большеугловые ГЗ специального и общего типов ( $\Theta > 20$ ) состоят из комбинации базовых структурных элементов  $A$  и  $B$  в определенном соотношении. Малоугловые ГЗ специального и общего типов состоят из базовых структурных элементов  $C$  и  $D$ . Участки границ между базовыми структурными элементами представляют собой почти идеальный кристалл. По мере приближения угла разориентации к углам  $0^\circ$  и  $90^\circ$  протяженность этих участков возрастает.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

#### Список литературы

- [1] M.L. Kronberg, F.N. Wilson. *Trans. AIME* **185**, 506 (1949).
- [2] G.H. Bishop, B. Chalmers. *Scripta Met.* **2**, 133 (1968).
- [3] A.P. Sutton, V. Vitek. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**, 1 (1983).
- [4] A.P. Sutton, V. Vitek. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**, 37 (1983).

- [5] A.P. Sutton, V. Vitek. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**, 55 (1983).
- [6] V. Vitek, A.P. Sutton, G.-J. Wang, D. Schwartz. *Scr. Met.* **17**, 183 (1983).
- [7] G.-J. Wang, A.P. Sutton, V. Vitek. *Acta Met.* **32**, 1093 (1984).
- [8] S.P. Chen, D.J. Srolovitz, A.F. Voter. *J. Mater. Res.* **4**, 62 (1989).
- [9] A.A. Levi, D.A. Smith, J.T. Wetzell. *J. Appl. Phys.* **69**, 2048 (1991).
- [10] D.A. Smith. *Interface Sci.* **4**, 11 (1997).
- [11] Д.В. Бачурин, Р.Т. Мурзаев, А.А. Назаров. *ФММ* **96**, 11 (2003).
- [12] J. Han, V. Vitek, D.J. Srolovitz. *Acta Mater.* **133**, 186 (2017).
- [13] N.J. Burberry, R. Das, W.G. Ferguson. *Mater. Lett.* **158**, 413 (2015).
- [14] P.R. Cantwell, M. Tang, S.J. Dillon, J. Luo, G.S. Rohrer, M.P. Harmer. *Acta Mater.* **62**, 1 (2014).
- [15] T. Frolov, D.L. Olmsted, M. Asta, Y. Mishin. *Nat. Comm.* **4**, 1899 (2013).
- [16] T. Frolov, M. Asta, Y. Mishin. *Phys. Rev. B* **92**, 020103 (2015).
- [17] А.С. Драгунов, А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов. *Ползуновский альманах* **4-1**, 29 (2011).
- [18] А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов. *ФММ* **120**, 53 (2019).
- [19] M.D. Starostenkov, B.F. Demyanov, A.V. Weckman. *Acta Metallurgica Sinica (English Lett.)* **13**, 540 (2000).
- [20] А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман. *Изв. вузов. Физика* **53**, 82 (2010).
- [21] P.M. Morse. *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [22] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [23] А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов. *Изв. АлтГУ* **1**, 99, 11 (2018).
- [24] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М. (1972). 600 с.

Редактор Т.Н. Василевская