

## Молекулярно-динамическое исследование диффузионной проницаемости тройных стыков границ наклона и границ смешанного типа в никеле

© Г.М. Полетаев, Д.В. Дмитриенко, В.В. Дябденков, В.Р. Микрюков, М.Д. Старостенков

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

E-mail: gmpoletaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2013 г.)

Методом молекулярной динамики исследована диффузионная проницаемость тройных стыков большеугловых границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  и границ смешанного типа в никеле. Показано, что диффузионная проницаемость равновесных тройных стыков не превышает проницаемости образующих их границ зерен. Определены эффективный диффузионный радиус рассматриваемых тройных стыков и ширина границ зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-08-98046-р\_сибирь\_a и 12-02-98000-р\_сибирь\_a.

### 1. Введение

Тройной стык зерен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограничные поверхности. Взаимные углы, под которыми располагаются границы зерен, определяются, как правило, энергией границ и их относительным натяжением [1]. В большинстве случаев углы между границами в стыках близки к  $120^\circ$ . Несмотря на то что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. В некоторых работах указывается на различие свойств тройных стыков и составляющих их границ зерен. Принято считать, что диффузия в области тройных стыков протекает более интенсивно, чем вдоль границ зерен [2,3]. Однако в сравнительно недавних работах [4,5], выполненных с помощью компьютерного моделирования, делается вывод, что диффузионные проницаемости границ зерен и тройных стыков могут иметь один и тот же порядок. Остается открытым также вопрос относительно эффективной ширины границ зерен и радиуса тройных стыков, знание которых дало бы представление о проницаемости „диффузионных каналов“ в поликристаллах. Для границ зерен ширина обычно принимается равной  $5 \text{ \AA}$  [4,6], для тройных стыков сведений существенно меньше.

Ранее в работе [7] с помощью молекулярно-динамического моделирования нами было показано, что тройной стык, образованный границами наклона и ориентированный вдоль общей оси разориентации зерен, не является особым дефектом кристаллической структуры в том смысле, что его энергия образования близка к нулю и он по сути является частью стыкующихся границ зерен. Более того, для многих тройных стыков малоугловых границ наклона наблюдалось образование небольшой бездефектной области (размером  $5\text{--}7 \text{ \AA}$ ) в

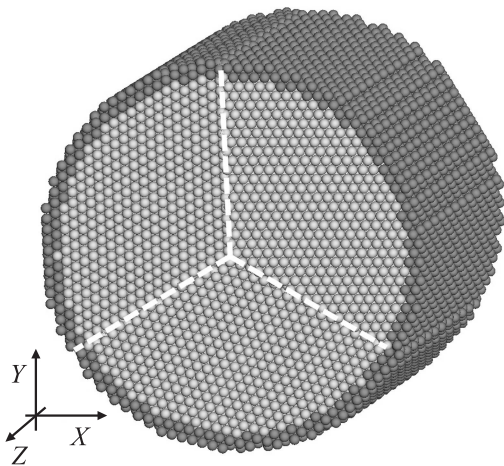
центре тройного стыка в результате взаимного отталкивания зернограничных дислокаций. В таком случае вряд ли следует ожидать более высокой диффузионной проницаемости тройного стыка по сравнению с границами зерен.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики диффузионной проницаемости тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа на примере никеля, а также определению диффузионного радиуса тройных стыков и ширины образующих их границ зерен.

### 2. Описание модели

Тройной стык границ наклона создавался в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных друг относительно друга с помощью поворота вокруг оси, параллельной линии тройного стыка. Рассматривались две оси разориентации:  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ . Таким образом, границы зерен, сходящиеся в тройном стыке, являлись границами наклона.

При построении расчетного блока сначала отдельно создавались три кристалла в форме параллелепипеда. Затем они поворачивались на заданный для каждого зерна угол вокруг оси  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$ . Следующим этапом являлось вырезание сегмента каждого зерна в соответствии с заданными углами между границами зерен в стыке. В настоящей работе углы между границами в стыке задавались равными  $120^\circ$ . После вырезания сегментов проводилось сопряжение зерен, при котором удалялись атомы, находящиеся от соседнего атома на расстоянии менее  $0.5 \text{ \AA}$ . Заключительным этапом являлось вырезание конечного расчетного блока в форме цилиндра. Количество атомов в расчетном блоке составляло около 40 000. Пример получающегося в результате описанных выше процедур расчетного блока изображен



**Рис. 1.** Расчетный блок, содержащий тройной стык границ наклона  $\langle 111 \rangle$ . Атомы, показанные темно-серым, в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия). На торцах цилиндра задавались периодические граничные условия. Границы зерен обозначены светлыми пунктирными линиями.

на рис. 1. Диаметр приведенного на рис. 1 цилиндрического расчетного блока составляет  $87 \text{ \AA}$ , длина вдоль оси  $Z$  —  $75 \text{ \AA}$ . На торцах цилиндра задавались периодические граничные условия (имитировалось бесконечное повторение цилиндрического расчетного блока вдоль оси  $Z$ ). На боковой поверхности цилиндра задавались жесткие условия: атомам вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться (на рис. 1 жесткозакрепленные атомы показаны темно-серым). В работе рассматривались два тройных стыка границ наклона: с разориентацией зерен на углы  $15, 15, 30^\circ$  относительно оси  $\langle 111 \rangle$  и на углы  $18, 18, 36^\circ$  относительно оси  $\langle 100 \rangle$ .

При построении тройного стыка границ смешанного типа создавались три различно ориентированных кристалла таким образом, что плоскости  $XY$  соответствовала плоскость  $(111)$  первого кристалла, плоскость  $(100)$  второго и плоскость  $(110)$  третьего. Затем они дополнительно поворачивались на углы  $5, 15, 35^\circ$  соответственно вокруг оси  $Z$ , после чего из них, как и при создании стыков границ наклона, вырезались сегменты по  $120^\circ$  каждый и производилось их сопряжение. В этом случае граничные условия на всех поверхностях полученного цилиндра задавались жесткими.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась динамическая релаксация структуры в два этапа. На первом этапе начальная температура была равна  $0 \text{ K}$ , производилось первичное сопряжение структуры зерен, в результате которого температура расчетного блока повышалась. На втором этапе расчетный блок выдерживался в течение  $100 \text{ ps}$  при постоянной температуре  $1500 \text{ K}$ . В заключение расчетный блок охлаждался

до  $0 \text{ K}$ . Полученные таким образом расчетные блоки являлись стартовыми при моделировании самодиффузии. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от  $5$  до  $10 \text{ fs}$ . Взаимодействие атомов никеля друг с другом описывалось многочастичным потенциалом Клери–Розато [8]. Радиус действия потенциалов ограничивался пятью координационными сферами.

### 3. Результаты и обсуждение

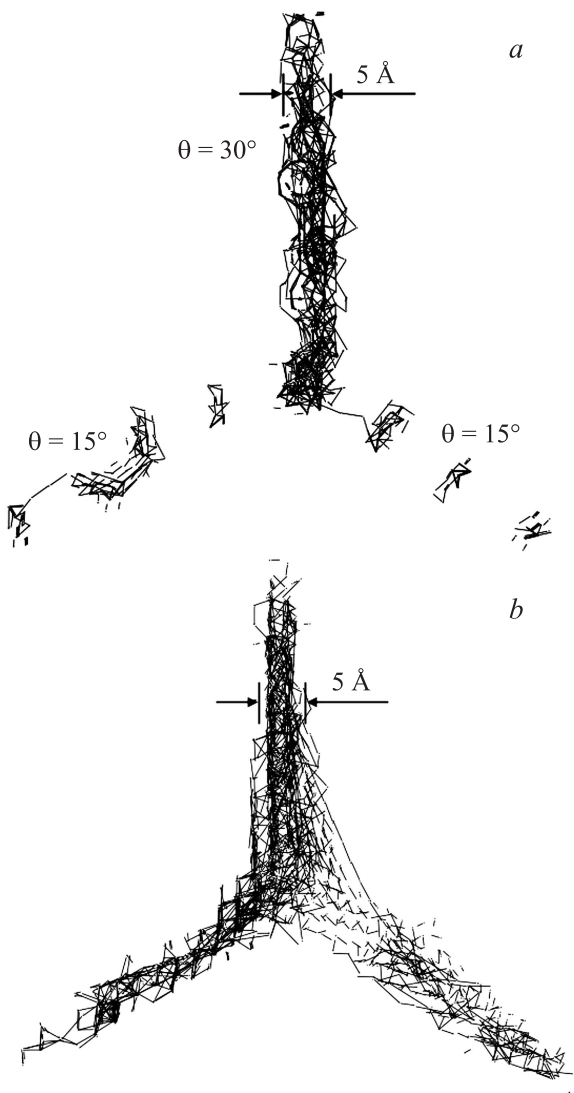
Для исследования самодиффузии вблизи тройных стыков проводилось компьютерное моделирование процесса продолжительностью  $300 \text{ ps}$  при различных температурах. Температура в ходе процесса удерживалась постоянной. По окончании численного эксперимента расчетные блоки охлаждались до  $0 \text{ K}$  во избежание влияния тепловых колебаний атомов на расчеты диффузионных характеристик. Характер смещений атомов в процессе самодиффузии изучался с помощью визуализатора атомных смещений. Смещения изображались отрезками, соединяющими начальное и конечное положения атомов. При этом незначительные смещения не отображались.

На рис. 2 приведены картины атомных смещений вблизи тройного стыка границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и границ смешанного типа в процессе компьютерного эксперимента в течение  $300 \text{ ps}$  при температуре  $1500 \text{ K}$  ( $0.86T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления никеля). Для тройного стыка границ наклона  $\langle 100 \rangle$  была получена картина, аналогичная наблюдаемой для границ  $\langle 111 \rangle$ .

Несмотря на относительно высокую температуру, диффузионные смещения атомов во всех случаях происходили в сравнительно узких каналах вдоль границ зерен, имеющих, согласно полученным картинам, визуальную диффузионную ширину порядка  $5 \text{ \AA}$ . Это согласуется с общепринятой шириной границ зерен [6]. Для границ наклона  $\langle 111 \rangle$  с углом разориентации  $15^\circ$  (рис. 2, *a*), несмотря на то что такие границы зачастую уже относят к большеугловым границам, четко прослеживается „трубочная“ диффузия (диффузия вдоль зернограницных дислокаций), характерная для малоугловых границ наклона [9].

При сравнении интенсивности атомных смещений вдоль границ зерен и вдоль тройных стыков особого преобладания диффузии вдоль стыков не наблюдалось. Согласно полученным картинам, сравниваемые интенсивности были примерно одного порядка. Визуально с помощью полученных картин атомных смещений можно оценить диффузионный радиус тройных стыков. Для стыка, образованного границами наклона  $\langle 111 \rangle$ , радиус, как видно из рис. 2, *a*, небольшой и не превышает  $3 \text{ \AA}$ . Для стыка, образованного границами смешанного типа (рис. 2, *b*), радиус больше и равен примерно  $5 \text{ \AA}$ .

Для детального исследования диффузионного радиуса тройных стыков и ширины границ зерен были получены значения коэффициента самодиффузии вдоль стыков и



**Рис. 2.** Атомные смещения в проекции на плоскость  $XY$  (показаны отрезками) вблизи тройного стыка границ наклона  $\langle 111 \rangle$  с углами разориентации 15, 15 и  $30^\circ$  (a) и тройного стыка границ смешанного типа (b) в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 ps при температуре 1500 К. Смещения менее  $0.7 \text{ \AA}$  не показаны.

вдоль границ в зависимости от размеров расчетной области. Для тройных стыков с учетом того, что диффузионный поток происходил вдоль оси цилиндрического расчетного блока, оценка производилась по коэффициенту самодиффузии вдоль оси  $Z$

$$D_z = \frac{\sum_{i=1}^N (z_{0i} - z_i)^2}{2Nt}. \quad (1)$$

Здесь  $z_{0i}$  и  $z_i$  — начальные и конечные координаты  $i$ -го атома по оси  $Z$ ;  $N$  — число атомов в расчетной области;  $t$  — время в компьютерном эксперименте.

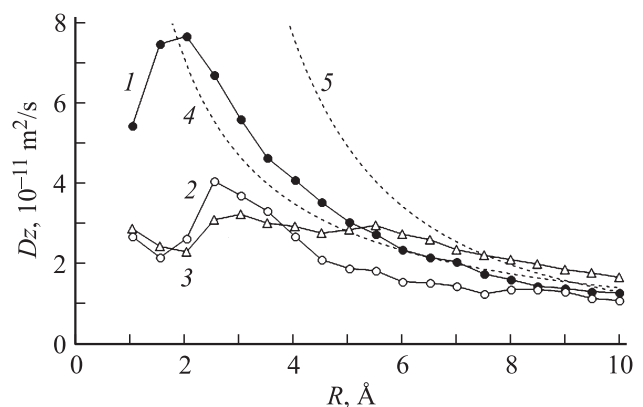
Расчетная область при определении коэффициента диффузии вдоль тройного стыка имела форму цилиндра

радиусом  $R$ , по длине равного расчетному блоку. В компьютерной программе имелась возможность совмещать ось цилиндра с линией тройного стыка, опираясь на полученную в процессе моделирования картину атомных смещений. На рис. 3 приведены зависимости коэффициента самодиффузии вдоль трех рассматриваемых тройных стыков при температуре 1500 К от радиуса расчетной области  $R$ .

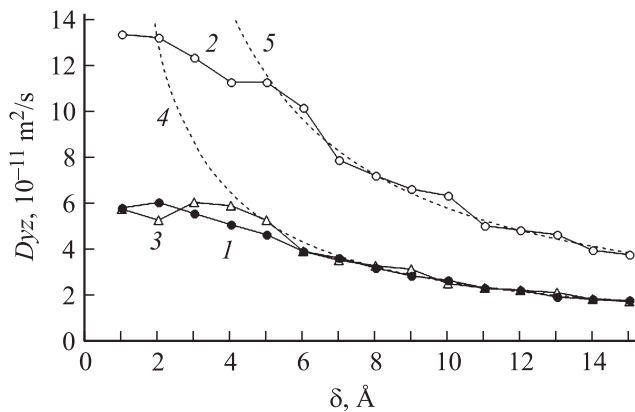
Полученные зависимости  $D_z(R)$  для рассматриваемых тройных стыков имеют общие особенности. Во-первых, при больших значениях радиуса расчетной области коэффициенты диффузии имеют близкие значения. Это указывает на примерно одинаковую диффузионную проницаемость всех тройных стыков. Следует, однако, заметить, что стыки, образованные малоугловыми или специальными границами, ввиду их относительно более упорядоченной структуры, по-видимому, будут иметь меньшую проницаемость.

Во-вторых, во всех случаях по мере уменьшения радиуса  $R$  коэффициент самодиффузии увеличивался. Это в свою очередь свидетельствует о том, что диффузионный поток сконцентрирован в некоторой сравнительно узкой области, расположенной вдоль линии стыка. При этом чем более высоких значений достигает коэффициент диффузии  $D_z$  при уменьшении радиуса  $R$ , тем более узким является диффузионный канал, что видно, например, из рис. 2.

Диффузионный канал не имеет четкой границы, поэтому для определения его размеров полученные кривые были дополнены теоретическими зависимостями при допущении, что вся диффузия осуществляется только вдоль бесконечно узких границ зерен и тройного стыка. В таком случае расхождение кривых — аппроксимационной и полученной в результате моделирования — даст возможность оценить эффективный радиус тройных стыков. Однако здесь есть две принципиально разные



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента самодиффузии вдоль тройного стыка от радиуса  $R$  расчетной области при температуре 1500 К. 1 — для тройного стыка границ наклона  $\langle 111 \rangle$ , 2 — для тройного стыка границ наклона  $\langle 100 \rangle$ , 3 — для тройного стыка границ смешанного типа, 4 — аппроксимация зависимостью  $c_1/R$ , 5 — аппроксимация зависимостью  $c_2/R^2$ .



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента самодиффузии вдоль границы зерен от ширины  $\delta$  расчетной области при температуре 1500 К. 1 — для границы наклона  $\langle 111 \rangle$ ,  $\theta = 30^\circ$ , 2 — для границы наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36^\circ$ , 3 — для границы смешанного типа, 4 и 5 — аппроксимации зависимости вида  $c/\delta$ .

позиции, касающиеся относительной диффузионной проницаемости тройных стыков. Если тройной стык представлять в виде простого соединения границ зерен без структурных особенностей, то аппроксимация должна иметь вид  $c_1/R$ , где  $c_1$  — некоторая константа. В другом случае, если тройной стык имеет существенно более высокую диффузионную проницаемость по сравнению с границами зерен, зависимость  $D_z(R)$  должна иметь вид  $c_2/R^2$ , где  $c_2$  — константа.

На рис. 3 приведены обе аппроксимационные кривые (кривые 4 и 5). Видно, что кривая 4 ( $c_1/R$ ) значительно лучше описывает полученные в ходе моделирования зависимости, чем кривая 5 ( $c_2/R^2$ ), что дает основание сделать вывод о примерно равной диффузионной проницаемости тройных стыков и образующих их границ зерен. С помощью аппроксимационной кривой 4 можно оценить эффективный радиус тройного стыка. Для стыков границ наклона он сравнительно небольшой — примерно 2.5 Å. Для границ смешанного типа стык шире, его радиус примерно равен 5 Å. Полученные данные совпадают с промежуточными выводами, сделанными ранее по картинам атомных смещений.

Для определения диффузионной ширины границ зерен использовался аналогичный метод. Рассматривались границы, ориентированные в плоскости  $YZ$ : граница наклона  $\langle 111 \rangle$ ,  $\theta = 30^\circ$ ; граница наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36^\circ$  и граница смешанного типа. Оценка проводилась по коэффициенту самодиффузии вдоль плоскости  $YZ$ , который рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов вдоль осей  $Y$  и  $Z$ . Расчетная область имела форму прямоугольного параллелепипеда, по длине совпадающего с расчетным блоком с высотой 20 Å и варьируемой шириной  $\delta$ . На рис. 4 приведены зависимости коэффициента самодиффузии вдоль рассматриваемых границ зерен при температуре 1500 К от ширины расчетной области  $\delta$ .

Диффузия вдоль границы наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36^\circ$  (рис. 4, кривая 2) протекала более интенсивно, чем вдоль границы  $\langle 111 \rangle$ ,  $\theta = 30^\circ$  и вдоль границы смешанного типа (кривые 1 и 3). Для двух последних границ при температуре 1500 К были получены близкие зависимости  $D_{yz}(\delta)$ . Для определения эффективной диффузионной ширины границ использовались аппроксимационные кривые вида  $c/\delta$  ( $c$  — константа), которые, как видно из рисунка, при больших значениях  $\delta$  хорошо описывают зависимости, полученные при моделировании. Расхождение кривых происходит приблизительно при одной и той же ширине расчетной области — 5 Å. Кроме того, при  $\delta < 5$  Å по мере уменьшения  $\delta$  коэффициент зернограницной самодиффузии продолжает расти, что свидетельствует о неравномерной интенсивности диффузии в диффузионном канале границы зерен.

Для рассматриваемых стыков и границ зерен были получены аррениусовские зависимости  $\ln D$  от  $T^{-1}$ , с помощью которых были определены энергии активации самодиффузии. Для стыков был принят радиус 5 Å, для границ зерен была принята ширина также 5 Å. Для всех тройных стыков энергия активации составила 0.57–0.59 eV. Для границ зерен были получены следующие значения: 0.64 eV для границы  $\langle 111 \rangle$ ,  $\theta = 30^\circ$ ; 0.58 eV для границы  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36^\circ$  и 0.69 eV для границы смешанного типа. Данные значения близки к величине энергии активации, полученной ранее при моделировании самодиффузии по границам наклона при использовании другого типа межатомного потенциала [9].

## 4. Заключение

Таким образом, как показало молекулярно-динамическое моделирование, интенсивность диффузии вдоль тройных стыков имеет тот же порядок, что и интенсивность диффузии вдоль образующих эти стыки границ зерен. Диффузионный радиус, т.е. эффективный радиус диффузионного канала, тройных стыков колеблется в пределах 3–5 Å в зависимости от типа образующих стык границ зерен, причем при образовании стыка границами наклона радиус стыка меньше. Эффективная диффузионная ширина рассмотренных границ составила 5 Å. При этом интенсивность диффузии в области границы, как правило, распределена неравномерно и выше в центре канала.

Следует заметить, что сделанные в настоящей работе выводы относятся к равновесным тройным стыкам. Стыки границ в реальных металлах в результате зернограницных скольжений, захвата решеточных дислокаций, деформации и т.д., как известно, могут служить местом накопления дислокаций и иных дефектов, как и сами границы зерен. В этом случае, по-видимому, тройные стыки уже могут иметь структурно-энергетические особенности, отличающие их свойства от свойств образующих эти стыки границ зерен.

## Список литературы

- [1] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. 1. Дефекты решетки. Металлургия, М. (1982). 280 с.
- [2] G. Palumbo, K.T. Aust. Scripta Met. Mater. **24**, 1771 (1990).
- [3] С.Г. Протасова, В.Г. Сурсаева, Л.С. Швиндлерман. ФТТ **45**, 1402 (2003).
- [4] T. Frolov, Y. Mishin. Phys. Rev. B **79**, 174 110 (2009).
- [5] A.G. Lipnitskii, I.V. Nelasov, Yu.R. Kolobov. Defect Diffusion Forum **309–310**, 45 (2011).
- [6] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. Диффузия в металлах и сплавах. Наук. думка, Киев (1987). 511 с.
- [7] Г.М. Полетаев, Д.В. Дмитриенко, М.Д. Старостенков. Фундаментальные проблемы современного материаловедения **9**, 344 (2012).
- [8] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [9] Р.Ю. Ракитин, Г.М. Полетаев, М.С. Аксенов, М.Д. Старостенков. Фундаментальные проблемы современного материаловедения **2**, 124 (2005).