

01;05

## Кооперативный механизм самодиффузии в металлах

© В.Г. Чудинов

Физико-технический институт УрО РАН,  
426001 Ижевск, Россия  
E-mail: uufti@fti.udmurtia.su

(Поступило в Редакцию 1 июня 1999 г.)

Методом молекулярной динамики без использования априорной информации смоделирован атомный механизм самодиффузии в решетке с гранецентрированной структурой (на примере алюминия). Не получено подтверждения "скачковых" вакансионных механизмов диффузии. Подтверждается кооперативный механизм диффузии, предложенный Хайтом и Клингером, основанный на предположении о возможности локального плавления вблизи вакансий (1–2 ближайших соседей). В результате предэкспотенциальный множитель зависит от температуры и теплоты плавления, а экспотенциальный — от теплоты плавления и текущей температуры.

1. Диффузии атомов в твердом теле — одно из основных фундаментальных свойств, на котором базируется понимание многих явлений. Но, как это неудивительно, единой точки зрения, не обладающей внутренними противоречиями, не существует. Величины, входящие в уравнения для параметров диффузии, приобретают свое конкретное содержание лишь при известном атомном механизме этого процесса. Как правило, выводы о них можно сделать из измерений энергии, контролирующего процесс. Для простых металлов, например вдали от точки плавления, это — энергия самодиффузии вакансий, что говорит в пользу (но не доказывает!) широко используемой модели "скачкообразной" диффузии по вакансиям. Среди других возможных механизмов называют простой обменный, циклический обменный, простой межузельный, межузельный вытеснения, краудинный и др. [1]. "Первопринципные" расчеты по этим моделям занижают расчеты скоростей диффузии в десятки и даже сотни раз и носят скорее эвристический характер. Внутренние противоречия, возникающие при таком "индивидуальном" описании явления, привели Френкеля [2] к мысли о том, что последовательная теория диффузии в твердых телах должна рассматривать взаимодействующие частицы как когерентную систему, подобно теории теплоемкости Дебая.

Хайт [3] предпринял попытку построить такую теорию. По его мнению, неудачи применения стандартной теории флуктуаций связаны с неправомерным представлением флуктуаций тепловой энергии как малых поправок к равновесной функции распределения, несмотря на корректные численные оценки макроскопических параметров. Поскольку кратковременные флуктуации, затрагивающие ограниченное количество частиц, хотя и вносят пренебрежимо малый вклад в усредненные равновесные параметры, тем не менее могут играть важную роль в некоторых кинетических процессах. Относительно диффузии по вакансионному механизму это означает следующее: диффузионный скачок может произойти, когда возникает флуктуация атомов вокруг вакансии. После

релаксации данной флуктуации один из атомов, окружающих вакансию, может оказаться на ее месте.

Подобный подход развивает и Клингер [4]. По его мнению, за счет флуктуации температура в некоторой области вокруг вакансии может превысить температуру плавления (правильнее, квазиплавления). При последующей кристаллизации вакансии может оказаться в другом узле кристаллической решетки. Очень важно, что им была получена зависимость коэффициента диффузии от температуры и теплоты плавления, которая дается выражением

$$D = \frac{1}{6} \nu d^2 \exp\left(\frac{k\lambda_m - \alpha \sigma_{ls}^0 (V_L n)^{2/3}}{kT_m}\right) \exp\left(-\frac{n\lambda_m}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $V$  — средняя частота колебаний атомов,  $d$  — длина диффузионного скачка,  $T_m$  — температура плавления;  $\lambda_m$  — теплота плавления;  $n$  — число атомов второй фазы,  $\sigma_{ls}^0$  — поверхностное натяжение на границе жидкость–кристалл;  $V_L$  — объем, приходящийся на один атом в жидкой фазе;  $k$  — постоянная Больцмана.

Совпадение с экспериментом для простых металлов описывается при  $n = 12–20$ , т.е. при локальном появлении 1–2 координационных сфер. Это совпадает с обобщенным координатным соотношением для энергии самодиффузии  $E = 15, \lambda_m$  [1].

В представляемой работе для качественной проверки идей, положенных в основу [1–4], нами использовался метод молекулярной динамики (ММД), который заключается в численном решении уравнений движения Ньютона при известных потенциалах парного взаимодействия (ППВ). Основным его достоинством является минимум вносимой априорной физической информации [5].

Следует отметить, что для выполнения работ требуется очень много машинного времени, поскольку процессы диффузии весьма медленные по масштабам ММД.

2. В ММД используется несколько подходов при изучении диффузионных явлений.

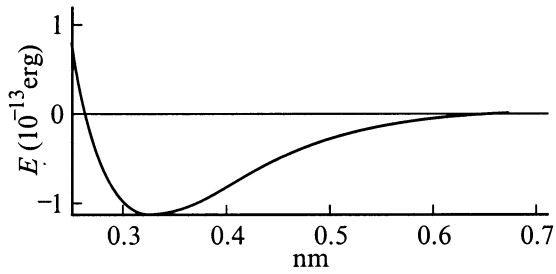


Рис. 1. Потенциал парного взаимодействия алюминия.

1) Расчет коэффициентов диффузии через вычисление средних квадратичных смещений

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle \sum_j [x_j(\tau) - x_j(0)]^2 \rangle}{\tau}, \quad (2)$$

где  $x_j(\tau)$  —  $j$ -координата атома в момент времени  $\tau$ ;  $\langle \rangle$  — усреднение по всем атомам.

Методика интегральная и не позволяет установить атомный механизм диффузии.

2) Определение диффузионного барьера "протаскиванием" диффундирующего атома через неподвижную линзу атомов в направлении вакансии.

3) То же, что и в 2, но при релаксации атомов.

4) То же, что и в 2, но при "простреле" диффундирующего атома.

В последних трех методиках по существу задается модель диффузии. Соответствующие энергии резко различаются приблизительно как 1:0.1:0.3 соответственно.

Мы предлагаем принципиально другой подход. При заданной температуре создается кристаллит с тем или иным дефектом. Далее атомы в состоянии равновесия совершают свободные колебания и скачки, а их координаты и скорости фиксируются в памяти ЭВМ через определенные промежутки времени. После совершения единичного акта диффузии осуществляется возврат к моменту времени, который предшествовал ему, и процесс воспроизводился с более подробным анализом параметров атомов, окружающих дефект (кинетической и потенциальной энергий, векторов скорости атомной структуры и т.д.). Таким образом, никаких модельных представлений в рамках ЭВМ эксперимента в первичный акт механизма диффузии не вносится, кроме задания сил межатомного взаимодействия.

Использовались ППВ в форме Морзе для алюминия, обрезанный на 0.7 nm (рис. 1), который обеспечивал устойчивость ГЦК решетки, и программа ММД20 [5]. Был сформирован кристаллит, обладающий циклическими граничными условиями, имеющий гранецентрированную (ГЦК) решетку и содержащий  $\sim 1500$  узлов (один из которых вакантный). Первоначально всем атомам сообщалась одинаковая скорость со случайным направлением, соответствующая данной температуре. После этого вмешательство в систему не производилось. По истечении времени  $\sim 10^{-12}$  s в системе устанавливалось

равновесное состояние с распределением по скоростям по закону Максвелла. Критерием скачка являлась смена атомом ячейки Вигнера–Зейтца, построенной для идеальной решетки. Естественно, что часть скачков была обратимой, т.е. не вносила вклада в диффузию и в рассмотрении не учитывалась. Все атомы были пронумерованы, их положение со временем отслеживалось. Среднее время скачка  $\sim 10^{-13}$  s. Наблюдалось около 100 скачков, которые протекали по общей схеме. Температура плавления при используемом ППВ  $\sim 1100$  K. Ожидать лучшего совпадения при использовании модельного потенциала трудно. Мы считаем, что при использовании ММД главная задача не подгонка расчетных результатов к экспериментальным, а изучение атомных механизмов диффузии, пусть и на качественном уровне.

3. Температура эксперимента составляла 900 K и ее выбор был обусловлен двумя причинами: а) при более низких температурах скачки за времена ( $10^{-11}$  s) просто не происходили или их было недостаточно для статистической обработки; б) при более высоких температурах наряду с обычными скачками происходили двойные, тройные скачки. Это ведет к отклонению от закона Аррениуса.

Исходя из представления акта диффузии вакансии через преодоление барьера одним из атомов окружения и последующей релаксации этой флуктуации тепловой энергии, можно ожидать наличие некой характерной частоты скачков и равномерного распределения скачков по времени. Однако они происходили сериями по 5–10

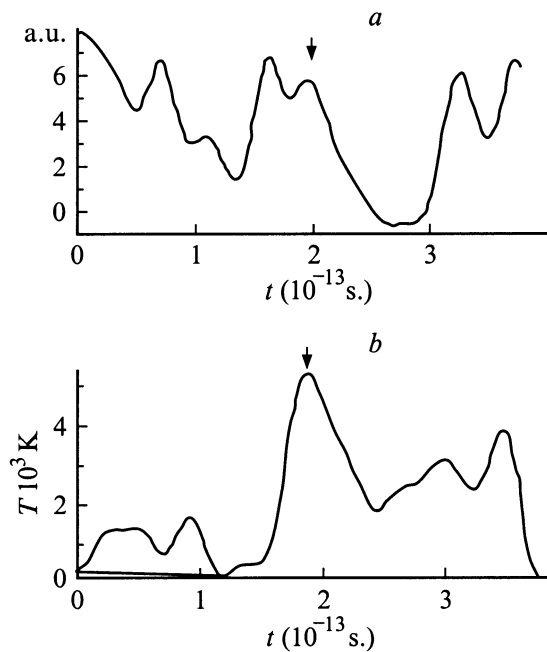


Рис. 2. Зависимость кинетической (а) и потенциальной (б) энергий (в температурных единицах) на атом вблизи вакансии (1-я сфера) накануне и после скачка. Стрелкой обозначен условный момент скачка.

актов за  $10^{-12}$  с. Это совпадает с оценками SLEF-теории (shortlived large energy fluctuation) [3,4].

Анализ векторов скоростей, кинетической и потенциальной энергии диффундирующих атомов показал, что увеличение скорости в направлении вакансии перед прыжком и ярко выраженного преодоления потенциального барьера из четырехатомной линзы отсутствует.

На рис. 2 представлены кинетическая и потенциальная энергии до и после единичного акта диффузии двух ближайших сфер около вакансии. Видно, что кинетическая энергия возрастает в  $\sim 4$  раза, а потенциальная изменяется в пределах обычных флуктуаций. Атомная структура около вакансии типична для жидкости. Месторасположение вакансии идентифицировать невозможно. За время  $\sim 10^{-12}$  с флуктуация исчезает, а вакансии может занять любой узел решетки. Таким образом, реализуется кооперативный механизм диффузии, в котором количество скачков атомов, в том числе необратимых, существенно больше, чем в используемой традиционной теории.

4. В заключение авторы хотели бы отметить, что вся совокупность полученных данных свидетельствует о предпочтительности кооперативного механизма диффузии. Интерпретировать его можно как квазиплавление ближайшего окружения вакансии за счет сравнительно небольших флуктуаций кинетической энергии (около 20–100 атомов). Далее происходит диффузия по беспороговому механизму, близкому к механизму диффузии в жидкости, т. е. это ангармонический процесс, решающую роль в котором играют особенности сил межатомного взаимодействия [5].

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Е.И. Саламатову за полезное обсуждение представляемой работы и сделанные замечания.

## Список литературы

- [1] Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 250 с.
- [2] Френкель Я.Д. Введение в теорию металлов. М.: Физматгиз, 1958. 350 с.
- [3] Khait Y.L. // Physica. 1980. Vol. 103A. P. 1–34.
- [4] Клиnger М.М. // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 5. С. 11–18.
- [5] Дядин В.М., Чудинов В.Г. Деп. в ВИНТИ № 1537-В 91. 1991. 15 с.