

01,10

Влияние ориентации межфазной границы Ti–Al на скорость взаимной диффузии при твердом и жидком состояниях алюминия: молекулярно-динамическое моделирование

© Г.М. Полетаев¹, Р.Ю. Ракитин²

¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

² Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2021 г.

Принята к публикации 10 декабря 2021 г.

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния ориентации межфазной границы Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии при твердофазном и твердо-жидкофазном контактах. Рассматривались четыре ориентации границы относительно решеток Ti (ГПУ) и Al (ГЦК):(0001):(111), (0001):(001), (10 $\bar{1}$ 0):(111), (10 $\bar{1}$ 1):(001). При твердофазном контакте важным феноменом, оказывающим влияние на интенсивность взаимной диффузии, оказалось образование, вследствие несовпадения решеток Ti и Al, границы зерен в Al, параллельной межфазной границе. Данная граница являлась одновременно основным источником и стоком структурных дефектов, в том числе вакансий, необходимых для протекания диффузии. В случае твердо-жидкофазного контакта, после плавления алюминия, часть его вблизи межфазной границы оставалась в кристаллическом состоянии, повторяя решетку титана. То есть граница между кристаллом и жидким металлом сдвигалась на две-три атомные плоскости вглубь алюминия. Для рассматриваемых ориентаций были получены концентрационные кривые после моделирования взаимной диффузии при разных температурах. Более пологие части кривых, отвечающие за диффузию атомов Ti вглубь жидкого Al, оказались для всех ориентаций схожими. Однако части, относящиеся к диффузии атомов Al в кристаллический Ti, имели отличия: интенсивнее диффузия атомов Al в Ti протекала при ориентации границы (0001) и медленнее при ориентациях (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1).

Ключевые слова: молекулярная динамика, диффузия, межфазная граница, титан, алюминий.

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52180.247

1. Введение

Интерметаллические соединения системы Ti–Al и сплавы на их основе, благодаря сочетанию таких свойств, как низкая плотность, высокий предел текучести при повышенных температурах, хорошая стойкость к окислению и коррозии, имеют высокий потенциал применения их в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, в частности, для аэрокосмической и автомобильной отраслей [1–5]. Основой технологии получения интерметаллидов и сплавов является диффузия, процесс которой в подобных системах имеет сложный и многофакторный характер. В диффузионной зоне на границе Ti и Al, например в процессе высокотемпературного синтеза, могут присутствовать одновременно как твердые упорядоченные и разупорядоченные фазы, так и жидкие смеси с различным содержанием компонентов [6–9]. Знание диффузионной кинетики, характеристик и механизмов диффузии в металлических системах, в частности в системе Ti–Al, необходимо для более детального понимания процессов, происходящих при высокотемпературном синтезе, а также имеет большое значение для всей области

исследования и создания интерметаллидов и бинарных сплавов.

В предыдущих работах [10,11] нами было проведено исследование самодиффузии отдельно атомов Ti и Al в жидких и твердых сплавах системы Ti–Al. Рассматривались упорядоченные и разупорядоченные сплавы с составом Ti₇₅Al₂₅, Ti₅₀Al₅₀, Ti₂₅Al₇₅, а также чистые металлы Ti и Al. Для рассмотренных систем были, в частности, получены характеристики самодиффузии: энергия активации диффузии и предэкспоненциальный множитель в соответствующем уравнении Аррениуса.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния ориентации межфазной границы относительно кристаллических решеток Ti и Al на скорость взаимной диффузии при твердофазном и твердо-жидкофазном контактах, то есть при температурах ниже и выше температуры плавления Al, но ниже температуры плавления Ti.

2. Описание модели

Для описания межатомных взаимодействий в системе Ti–Al в молекулярно-динамической модели использова-

лись ЕАМ потенциалы Зоупа и Мишина [12], которые были получены на основе сопоставления экспериментальных данных и результатов *ab initio* расчетов относительно различных свойств и структуры металлов Ti, Al и интерметаллидов Ti₃Al и TiAl. Они хорошо зарекомендовали себя при проведении различных исследований и прошли успешную апробацию по широкому спектру механических и структурно-энергетических свойств сплавов системы Ti–Al [10–14].

Расчетные ячейки содержали около 120 тысяч атомов и имели вид прямоугольных параллелепипедов (рис. 1). Межфазная граница создавалась в центре расчетной ячейки вдоль плоскости YZ. Вдоль осей Y и Z имитировалось бесконечное повторение ячейки, то есть были наложены периодические граничные условия. При этом размеры вдоль данных осей подбирались таким образом, чтобы они были кратны, с минимально возможным отклонением, периодом повторяемости одновременно кристаллических решеток Ti и Al. При этом учитывалось также неодинаковое тепловое расширение металлов для каждой конкретной температуры, при которой проводилось моделирование. Вдоль оси X были наложены жесткие условия: атомы на левом и правом торцах

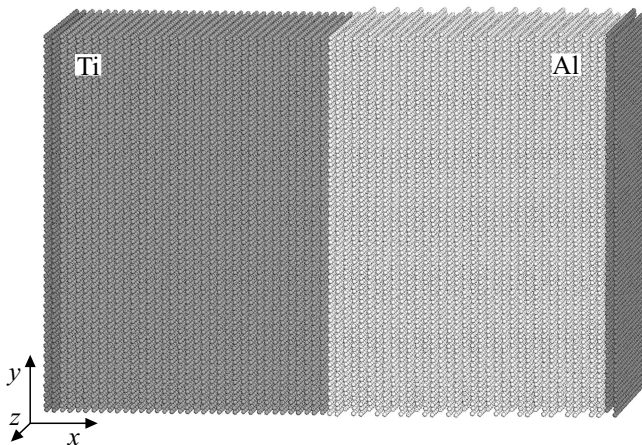


Рис. 1. Расчетная ячейка для моделирования взаимной диффузии на границе Ti–Al до задания температуры (темно-серые атомы на торцах ячейки оставались неподвижными в процессе моделирования).

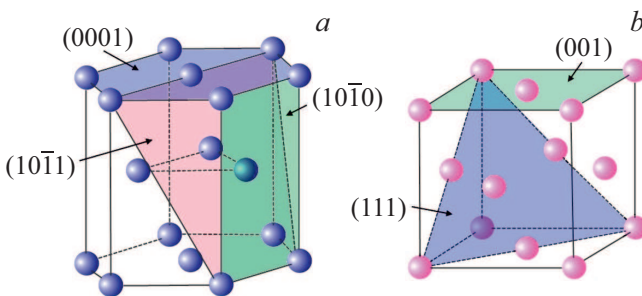


Рис. 2. Рассматриваемые в работе ориентации межфазной границы относительно ГПУ кристаллической решетки Ti (a) и ГЦК решетки Al (b).

Плотность заполнения атомных плоскостей

| № | Ориентация МФГ (Ti:Al) | Строго в плоскости (в слое толщиной 0.1 Å) | В слое толщиной 1 Å |
|---|------------------------|--|---------------------|
| 1 | (0001):(111) | 90.7%:90.7% | 90.7%:90.7% |
| 2 | (0001):(001) | 90.7%:78.6% | 90.7%:78.6% |
| 3 | (10 $\bar{1}0$):(111) | 49.5%:90.7% | 99.0%:90.7% |
| 4 | (10 $\bar{1}1$):(001) | 44.5%:78.6% | 86.8%:78.6% |

расчетной ячейки на рис. 1 (окрашены в темно-серый цвет) оставались неподвижными в течение компьютерного эксперимента.

Рассматривалось четыре ориентации границы раздела Ti–Al относительно кристаллических решеток Ti (ГПУ) и Al (ГЦК): 1) (0001):(111); 2) (0001):(001); 3) (10 $\bar{1}0$):(111); 4) (10 $\bar{1}1$):(001). Алюминий изначально создавался в кристаллическом состоянии. На рис. 2 приведены изображения данных атомных плоскостей. Считается, что наиболее плотноупакованной плоскостью является плоскость (0001) — аналог плоскости (111) в ГЦК-решетке. Но здесь все не так однозначно. Дело в том, что это справедливо, если учитывать плотность атомов строго в данной плоскости. Если же учитывать атомы в слое толщиной, например, 1 Å, то наибольшая плотность упаковки будет у ориентации (10 $\bar{1}0$) (почти 99%). В таблице приведены значения плотности заполнения атомных плоскостей строго в плоскости и в слое толщиной 1 Å. При расчете плотности радиус атомов был равен половине расстояния до ближайших соседей в идеальном кристалле.

Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла [15,16]. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе–Гувера. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 fs. Моделирование взаимной диффузии проводилось при разных температурах ниже и выше температуры плавления алюминия, от 500 до 1700 К. Используемые потенциалы, помимо прочего, хорошо описывают температуры плавления Ti и Al: в молекулярно-динамической модели они получаются равными 1995 и 990 К соответственно (справочные значения: 1943 и 933 К). Плавление алюминия в модели происходило значительно быстрее диффузии, и его влияние было незначительным. В компьютерных экспериментах, включающих плавление алюминия, обязательным являлся учет теплового расширения вследствие фазового перехода.

3. Твердофазный контакт на границе Ti–Al

Перед проведением моделирования взаимной диффузии предшествовал этап релаксации структуры создан-

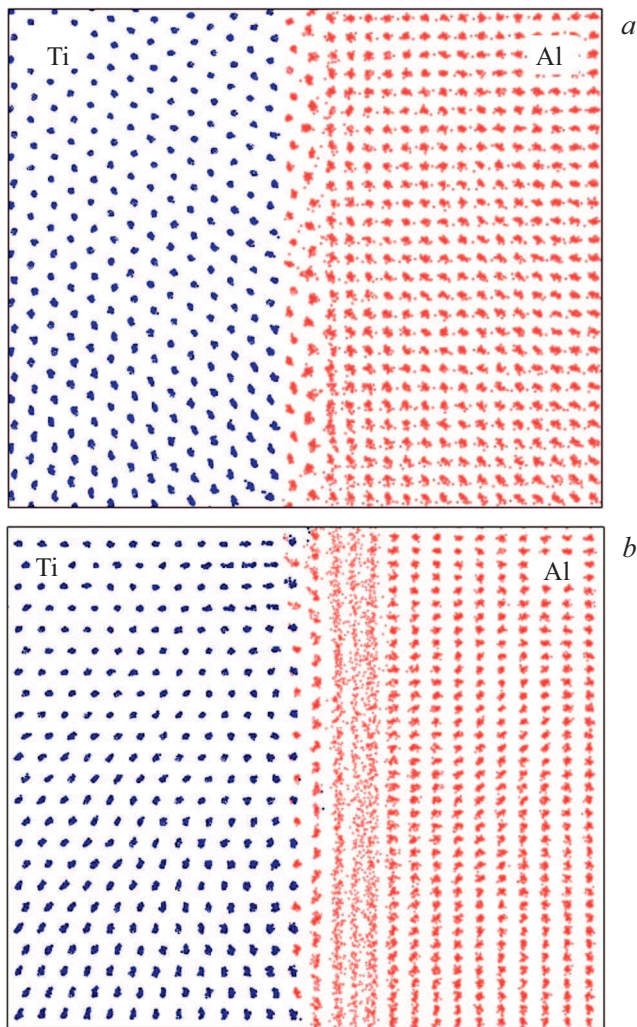


Рис. 3. Формирование в Al границы зерен, параллельной межфазной границе: *a*) ориентация $(10\bar{1}1):(100)$; *b*) ориентация $(10\bar{1}0):(111)$. Структуры получены после моделирования при температуре 500 K в течение 50 ps.

ной расчетной ячейки, в течение которой структура на межфазной границе переходила в состояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Для ускорения релаксации задавалась сравнительно небольшая температура, недостаточная для протекания взаимной диффузии за короткий срок релаксации.

На этапе проведения релаксации была замечена важная особенность формирования структуры вблизи межфазной границы Ti–Al. При несовпадении кристаллических структур Ti и Al несовершенства решетки, обусловленные этим несовпадением, формировались в виде границы зерен в алюминии, параллельной межфазной границе (рис. 3). Сама же межфазная граница дефектов, как правило, не содержала и „выталкивала“ их в границу зерен в алюминии.

Подобная особенность строения межфазных границ уже наблюдалась нами для границ Ni–Al в работе [17], где мы проводили моделирование пластической дефор-

мации вблизи МФГ в двумерной модели. Там же мы отмечали, что пластические сдвиги (дислокации) инициируются на подобных границах зерен в алюминии, а не на самой межфазной границе. Очевидно, что данное поведение обусловлено более крепкими связями атомов Ti и Al (как и Ni и Al) по сравнению со связями Al–Al. Ниже будет показано, что граница зерен (ГЗ) в алюминии играет важную роль в процессе твердофазной диффузии.

Введение дополнительных дефектов в межфазную границу (МФГ), например вакансий, в связи с описанным выше явлением, не приводило к существенному влиянию на процесс взаимной диффузии. В начале моделирования они покидали межфазную границу и мигрировали в алюминий. На рис. 4 изображены концентрационные кривые, полученные в результате моделирования диффузии в течение 3000 ps при температуре 900 K для всех рассматриваемых ориентаций без введения вакансий в МФГ (рис. 4, *a*) и при введении 6 вакансий в МФГ в начале моделирования (рис. 4, *b*). Кривые распределения концентрации атомов Ti в расчетной ячейке строились путем анализа концентрации в сравнительно тонком

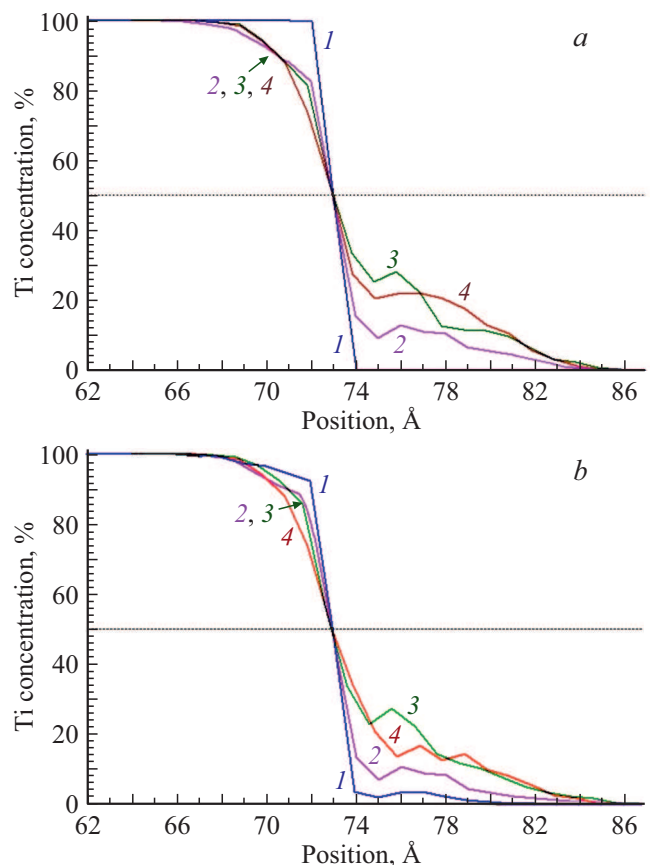


Рис. 4. Распределение концентрации атомов Ti в расчетных ячейках после моделирования в течение 3000 ps при температуре 900 K: *a*) без введения вакансий в МФГ; *b*) при введении 6 вакансий в МФГ в начале моделирования. Цифрами на рисунке обозначены рассматриваемые ориентации МФГ (Таблица).

слое толщиной 3 \AA при перемещении этого слоя на 1 \AA вдоль оси X . Как можно видеть, даже шесть вакансий почти не оказали влияния на ход диффузии, кроме 1-й ориентации, имеющей самую высокую степень сопряжения кристаллических решеток Ti и Al и единственной из рассматриваемых четырех ориентаций, когда не происходило образование границы зерен в Al. Влияние вакансий в данном случае объясняется тем, что без других каких-либо дефектов при данной ориентации МФГ диффузия при твердофазном контакте не протекала совсем. Об этом говорили также авторы работы [18], объясняя это высокой схожестью атомных плоскостей (0001) в Ti и (111) в Al (расстояния между ближайшими атомами в этих плоскостях очень близки для обоих металлов: 2.951 и 2.864 \AA при абсолютном нуле соответственно; при нагреве эта разница еще более сокращается).

Для ориентации 1 без введения вакансий в МФГ на начальном этапе, как можно видеть на рис. 4, *a*, диффузия не происходила. Для всех других трех ориентаций, в том числе и для 2-й, т.е. при той же ориентации МФГ относительно решетки Ti (0001), но при другой ориентации относительно Al (001), ход кривых оказался примерно одинаков в левой части, которая характеризует диффузию в решетке Ti. Интенсивнее диффузия, как можно видеть, протекала в области Al — атомы Ti проникали глубже в Al по сравнению с проникновением атомов Al в решетку Ti. В значительной степени это было обусловлено наличием границы зерен в Al, о которой уже говорилось выше. Диффузия в области нее протекала интенсивнее, чем в кристаллической решетке — это видно по подъему кривых в местах, где находилась ГЗ. Кроме того, граница зерен в данном случае играла важную роль и в диффузии атомов Al в решетку Ti, являясь „поставщиком“ вакансий в эту область. Таким образом, на этапе твердофазного контакта Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии в первую очередь влияет наличие границы зерен в Al, которая образуется в результате несоответствия решеток Ti и Al.

4. Твердо-жидкофазный контакт на границе Ti–Al

После плавления алюминия часть его вблизи межфазной границы оставалась в кристаллическом состоянии, точно повторяя решетку титана. То есть граница раздела твердой и жидкой фаз на самом деле передвигалась на две-три атомные плоскости вглубь алюминия. На рис. 5 изображены примеры данного феномена. Это вновь объясняется тем, что связь Ti–Al крепче связи Al–Al, в связи с чем, в частности, температуры плавления интерметаллидов системы Ti–Al превышают температуру плавления алюминия. Поэтому для разрушения связей Ti–Al на межфазной границе рассматриваемых температур недостаточно. Из-за этого отрыв атомов Ti и увлечение их в жидкий алюминий, очевидно, усложня-

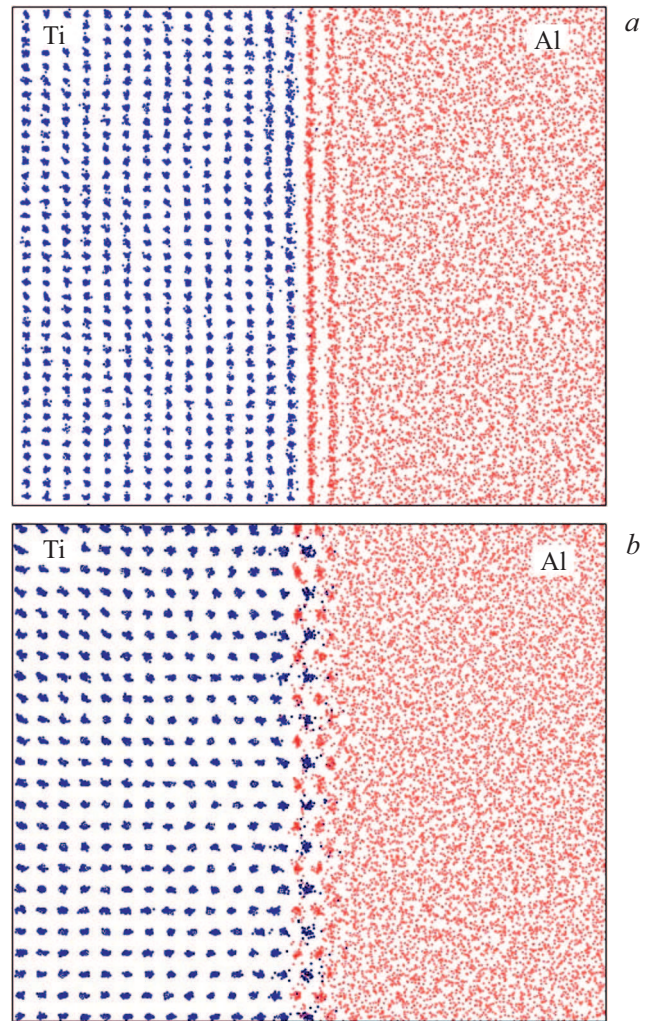


Рис. 5. Формирование кристаллической структуры в Al вблизи межфазной границы при температуре выше температуры плавления алюминия (1300 К в данном случае): *a*) ориентация (0001); *b*) ориентация (10 $\bar{1}$ 0).

ется и происходит не так быстро, как это было бы при непосредственном контакте титана с жидкой фазой.

Несмотря на описанный выше феномен, взаимная диффузия на границе Ti–Al при твердо-жидкофазном контакте происходила значительно интенсивнее, чем при твердофазном контакте. В данном случае наблюдалось более существенное преобладание диффузии атомов Ti вглубь жидкого Al по сравнению с диффузией атомов Al в кристаллический Ti, что объясняется, в первую очередь, отличием агрегатных состояний Ti и Al.

На рис. 6 изображены концентрационные кривые, полученные при температуре 1500 К после моделирования в течение 300 ps для четырех рассматриваемых ориентаций межфазной границы. Начальная ориентация решетки Al на МФГ после плавления алюминия не имела значения — как видно на рисунке, кривые для ориентаций 1 и 2 практически совпадают. Полученные концентрационные кривые качественно похожи на те, которые

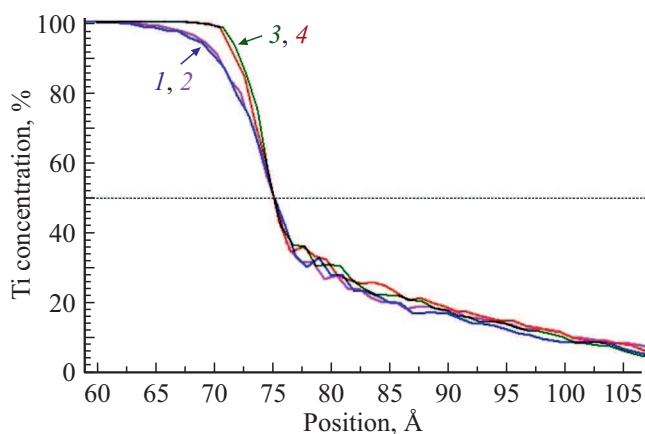


Рис. 6. Распределение концентрации атомов Ti в расчетных ячейках после моделирования в течение 300 ps при температуре 1500 K. Цифрами на рисунке обозначены рассматриваемые ориентации МФГ (Таблица).

получают для данной системы экспериментально [8]. Правая пологая часть — это диффузия атомов Ti вглубь жидкого Al. Скорость этой диффузии, очевидно, не зависит от ориентации межфазной границы и совпадает для всех четырех рассмотренных ориентаций. Изменение характера кривой с пологого на более крутой в середине соответствует диффузии на межфазной границе в ее кристаллической области. Диффузия там протекает заметно медленнее, что отражается на угле наклона кривой. Следует заметить, что эта область начинается заметно раньше концентрации 50%, что связано с описанным выше феноменом сохранения кристаллической решетки в алюминии вблизи межфазной границы. Однако дальше, в области, характеризующей проникновение атомов Al в кристаллический Ti и скорость взаимной диффузии в нем, для рассматриваемых ориентаций отчетливо видны отличия. Быстрее всего диффузия атомов Al вглубь Ti протекала при наиболее „плотнупакованной“ и „гладкой“ ориентации межфазной границы — (0001) (1 и 2 на рис. 6). Более „рыхлые“ упаковки (3 — (10 $\bar{1}$ 0) и 4 — (10 $\bar{1}$ 1) на рис. 4) оказались более „устойчивыми“ к проникновению атомов Al — концентрационные кривые в этих случаях заметно более крутые, чем для первых двух ориентаций.

Похожее влияние ориентации границы раздела наблюдается при движении фронта кристаллизации, то есть границы растущего в расплаве кристалла, в металлах [19–22]: кристаллизация от границы, имеющей относительно более „рыхлую“ ориентацию (100) в ГЦК решетке, движется в 1.3–1.5 раз быстрее, чем от границы, имеющей самую плотную ориентацию (111). Такое поведение можно объяснить отличием глубины потенциальных ям, в которых находятся атомы на межфазной границе. Вблизи самой границы раздела металлов при твердо-жидкофазном контакте, как и на границе жидкость–кристалл, основную роль играет величина разности свободных энергий атома вблизи границы в

жидкой фазе и „встроенного“ в границу кристалла. Эту величину можно сравнить с энергией адатома на соответствующей свободной поверхности кристалла, или с энергией активации его миграции по данной поверхности. Например, в [23] с помощью компьютерного моделирования показано, что энергия активации диффузии адатомов по свободной поверхности (100) ГЦК-металлов почти в два раза больше, чем по поверхности (111). По всей видимости, это оказывает влияние на вероятность транспорта вакансий из жидкого Al в фазу кристаллического Ti.

Заметной корреляции интенсивности взаимной диффузии с плотностью упаковки атомов не строго в плоскости кристаллической решетки, а в слое толщиной 1 Å (таблица), не наблюдалось. Из рассмотренных ориентаций во всех случаях выделялась ориентация (0001) относительно решетки Ti, особенно 1-я ориентация (0001):(111) в случае твердофазного контакта.

5. Заключение

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния ориентации межфазной границы относительно кристаллических решеток Ti и Al на скорость взаимной диффузии при твердофазном и твердо-жидкофазном контактах. Рассматривалось четыре ориентации границы раздела Ti–Al относительно решеток Ti (ГПУ) и Al (ГЦК): (0001):(111), (0001):(001), (10 $\bar{1}$ 0):(111), (10 $\bar{1}$ 1):(001). Выяснено, что, как при твердофазном контакте, так и при температуре выше температуры плавления алюминия, ориентация границы оказывает влияние на интенсивность диффузии. При этом механизм влияния в обоих случаях различный и, если в первом случае интенсивность диффузии была наименьшей при ориентации (0001):(111), то во втором ориентация (0001), наоборот, отличалась наибольшей интенсивностью диффузии алюминия в кристаллическом титане. При твердофазном контакте важным феноменом оказалось образование, вследствие несовпадения решеток Ti и Al, границы зерен в Al, параллельной межфазной границе. Данная граница являлась одновременно основным источником и стоком структурных дефектов, в том числе вакансий, необходимых для протекания диффузии. В случае ориентации (0001):(111), при высокой степени сопряжения решеток Ti и Al на межфазной границе, граница зерен в Al не образовывалась, наблюдалось только формирование редкой сетки дислокаций несоответствия.

В случае твердо-жидкофазного контакта, после плавления алюминия, часть его вблизи межфазной границы оставалась в кристаллическом состоянии, повторяя решетку титана, то есть граница между кристаллом и жидким металлом сдвигалась на две-три атомные плоскости вглубь алюминия. На концентрационных кривых, полученных для рассматриваемых ориентаций, части, характеризующие диффузию атомов Ti в жидком Al, оказались схожими. Однако части, относящиеся к диффузии

атомов Al в кристаллическом Ti, имели ясные отличия: интенсивнее диффузия атомов Al в Ti протекала при ориентации (0001) и медленнее при сравнительно более „рыхлых“ ориентациях (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1).

Финансирование работы

Г.М. Полетаев благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (грант FZMM-2020-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.W. Kim. *J. Mineral. Met. Mater. Soc.* **46**, 30 (1994).
- [2] F. Appel, P.A. Beaven, R. Wagner. *Acta Metallurg. Mater.* **41**, 1721 (1993).
- [3] J. Lapin. *Proc.Met. (Tanger, Ostrava)* **19**, 21.5, 2019 (2009).
- [4] T. Tetsui. *Rare Met.* **30**, 294 (2011).
- [5] T. Voisin, J.-P. Monchoux, A. Couret. In: *Spark Plasma Sintering of Materials / Ed. P. Cavaliere. Springer, Cham* (2019). P. 713.
- [6] Q. Wu, J. Wang, Y. Gu, Y. Guo, G. Xu, Y. Cui. *J. Phase Equilibria Diffusion* **39**, 724 (2018).
- [7] N. Thiyaneshwaran, K. Sivaprasad, B. Ravisankar. *Sci. Rep.* **8**, 16797 (2018).
- [8] H. Wu, Sh. Zhang, H. Hu, J. Li, J. Wu, Q. Li, Zh. Wang. *Intermetallics* **110**, 106483 (2019).
- [9] J.-G. Luo, V.L. Acoff. *Welding J.* **79**, 239-s (2000).
- [10] Г.М. Полетаев. *ЖЭТФ* **160**, 4, 527 (2021).
- [11] Г.М. Полетаев, Ю.В. Бебихов, А.С. Семенов, М.Д. Старостенков. *Письма о материалах* **11**, 4, 438 (2021).
- [12] R.R. Zope, Y. Mishin. *Phys. Rev. B* **68**, 024102 (2003).
- [13] Y.-K. Kim, H.-K. Kim, W.-S. Jung, B.-J. Lee. *Comput. Mater. Sci.* **119**, 1 (2016).
- [14] Q.-X. Pei, M.H. Jhon, S.S. Quek, Z. Wu. *Comput. Mater. Sci.* **188**, 110239 (2021).
- [15] Г.М. Полетаев, Р.Ю. Ракитин. *ФТТ* **63**, 5, 582 (2021).
- [16] Г.М. Полетаев, И.В. Зоря. *Письма в ЖТФ* **46**, 12, 6 (2020).
- [17] Г.М. Полетаев, А.В. Санников, А.А. Бердыченко, М.Д. Старостенков. *Физика и механика материалов* **22**, 1, 15 (2015).
- [18] Q. Bizot, O. Politano, A.A. Neparushev, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev, F. Baras. *J. Appl.Phys.* **127**, 145304 (2020).
- [19] M.I. Mendeleev, F. Zhang, H. Song, Y. Sun, C.Z. Wang, K.M. Ho. *J. Chem. Phys.* **148**, 214705 (2018).
- [20] H.Y. Zhang, F. Liu, Y. Yang, D.Y. Sun. *Sci. Rep.* **7**, 10241 (2017).
- [21] M.I. Mendeleev, M.J. Rahman, J.J. Hoyt, M. Asta. *Mod. Simylation Mater. Sci. Eng.* **18**, 074002 (2010).
- [22] D.Y. Sun, M. Asta, J.J. Hoyt. *Phys. Rev. B* **69**, 024108 (2004).
- [23] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter. *Surf. Sci.* **253**, 334 (1991).

Редактор Д.В. Жуманов