

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И.И. ПОЛЗУНОВА

На правах рукописи
УДК 548.5.01:538.91.405

КУСТОВ СЕРГЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЦИАЛЬНЫХ
ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В МЕТАЛЛАХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ
СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ГЦК - РЕШЕТКИ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

Барнаул - 1999

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Старостенков М.Д.,
кандидат физико-математических наук,
доцент Демьянов Б.Ф.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Чумляков Ю.И.,
кандидат физико-математических наук,
доцент Егоров А.В.

Ведущая организация: Институт проблем сверхпластичности
металлов РАН, г. Уфа.

Защита состоится " _____ " _____ 1999 г. в _____ час. на заседании специализированного совета Д064.29.02 по присуждению ученой степени кандидата физико-математических наук при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1999 г.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в 2-х экз. на адрес университета.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат физико-математических наук, профессор

Жданов А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Большинство конструкционных материалов используется в виде поликристаллов, неотъемлемой частью структуры которых являются большеугловые границы зерен (ГЗ). Поэтому неудивительно то большое внимание, которое уделяется границам зерен. Исследования границ зерен обусловлены необходимостью объяснить, и по возможности, влиять на те или иные физико-механические свойства металлов и сплавов. Имеется большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что ГЗ оказывают значительное влияние на прочность, пластичность, ползучесть, хрупкость, возникновение трещин и коррозию. От них зависит развитие таких процессов как диффузия, рекристаллизация, сегрегация примесей. Степень этого влияния напрямую связана с особенностями атомной структуры границ и их взаимодействием с другими дефектами.

Несмотря на повышенный интерес к проблеме границ зерен, они по-прежнему остаются единственными дефектами кристалла, об атомной структуре которых еще нет общепринятых представлений. Существующие в настоящее время экспериментальные и теоретические данные не позволяют пока дать полного описания тонкой структуры ГЗ и ее влияния на физико-механические свойства материалов. Поэтому необходимы дальнейшие исследования границ зерен на атомном уровне.

Целью работы является исследование методом компьютерного моделирования атомной структуры и энергии специальных границ наклона с осью ориентации $[100]$ и $\Sigma \leq 25$ в металлах с ГЦК - решеткой: Al, Cu, Ni и упорядоченных сплавах Cu_3Au , Ni_3Fe , Ni_3Al со сверхструктурой $L1_2$. Сравнение полученных результатов с моделью решетки совпадающих узлов (PCY). Определение устойчивых состояний ГЗ и вариантов ее перестройки с использованием трансляционных степеней свободы.

Научная новизна.

1. На основе энергетического критерия проведен анализ геометрической модели PCY и показана ее неприменимость для определения устойчивой структуры границ наклона $[100]$ в металлах и сплавах на основе ГЦК – решетки.
2. Для всех исследованных границ зерен обнаружено существование нескольких атомных структур, соответствующих устойчивым состояниям ГЗ, одно из которых с наименьшей энергией является стабильным, остальные метастабильными.
3. Получена картина атомных смещений вблизи плоскости ГЗ, исследовано ее влияние на энергию и избыточный объем границ зерен. Выявлены особенности атомных смещений в упорядоченных сплавах сверхструктуры $L1_2$.

Практическая и научная ценность настоящей работы заключается в том, что результаты расчетов могут быть использованы для исследования процессов, проходящих с участием ГЗ. Полученные характеристики, такие как толщина ГЗ, избыточный объем могут использоваться в диффузионных моделях. Данные по атомной структуре ГЗ также могут применяться при исследовании процессов взаимодействия с вакансиями, образования сегрегаций. Полученная компьютерным моделированием атомная структура ГЗ может быть использована для анализа электронно-микроскопических изображений высокого разрешения. Рассчитанные энергетические характеристики устойчивых состояний, данные по перестройкам ГЗ могут использоваться при исследовании процессов зерно-границного проскальзывания, ползучести, сверхпластичности, взаимодействия ГЗ с дислокациями.

Защищаемые положения:

1. Неприменимость геометрической модели РСУ для определения устойчивой атомной структуры и предсказания стабильных и метастабильных структур границ зерен наклона с осью разориентации [100] в ГЦК - металлах и упорядоченных сплавах.
2. Границы зерен имеют несколько устойчивых состояний, переход из одного состояния в другое осуществляется относительной трансляцией соседних зерен.
3. Атомные смещения в ядре границы зерен имеют осциллирующий характер, что приводит к образованию слоистой структуры с чередующимися областями сжатия и растяжения.
4. Существование корреляции между энергией и избыточным объемом границ зерен в металлах и упорядоченных сплавах на основе ГЦК - решетки.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на международных и российских конференциях: ASI NATO Nanostructured materials: Science and technology, Санкт-Петербург (1997); V международной конференции "Актуальные проблемы материаловедения в металлургии", Новокузнецк (1997); International Conference on Advanced Materials (E-MRS'97 Spring Meeting), Страсбург, Франция (1997); the 4th IUMRS International Conference in Asia (MRS-J'97), Чикаго, Япония (1997); XIV уральской школе "Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов", Ижевск (1998); MRS Spring Meeting'98, Сан-Франциско, США, (1998); третьем Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике ИНПРИМ-98, Новосибирск (1998); the 9th International Conference Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Прага, Чехия (1998); IV международной школе-семинаре "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах", Барнаул (1998); the 5th IUMRS International Conference in Asia, Бангалор, Индия (1998); второй конференции "Материалы Сибири", Барнаул, (1998); the 5th IUMRS International Con-

ference on Advanced Materials, Пекин, Китай, (1999); VI международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы материаловедения", Новокузнецк, (1999).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, из них 6 статей в журналах.

Объем работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 18 таблиц, список литературы из 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение. Во введении изложена актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель диссертационной работы и основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

Первая глава. Проводится обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию атомной структуры и энергии ГЗ, их влиянию на пластическую деформацию, сверхпластичность, проскальзывание и др. Подробно рассмотрены различные модели описания ГЗ. Изложены трудности экспериментального определения энергии границ. В конце главы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Вторая глава. Рассматриваются основные методы компьютерного моделирования в физике твердого тела. Проводится обоснование выбора метода молекулярной статистики и потенциала межатомного взаимодействия для исследования энергетических и структурных характеристик ГЗ. Описана методика построения физической модели специальных границ типа $(0kl)$ с осью поворота $[100]$.

Энергия границы, отнесенная к площади элементарной ячейки, вычислялась как разность энергии кристалла, содержащего ГЗ и энергии идеального кристалла. Энергия определяется как сумма энергий парных взаимодействий атомов расчетной ячейки со всеми атомами, принадлежащими сфере заданного координационного радиуса. В данной работе радиус действия потенциала ограничен тремя координационными сферами и учитывает взаимодействие с 42 ближайшими соседями. Количество атомов, участвующих в расчетах энергии, одинаково и не изменяется в процессе расчета.

На расчетную ячейку в направлениях параллельных плоскости ГЗ накладывались периодические граничные условия. В направлении перпендикулярном ГЗ размер расчетной ячейки выбирался достаточно большим, чтобы при дальнейшем ее увеличении энергия границы не изменялась.

В настоящей работе межатомное взаимодействие аппроксимируется парным полуэмпирическим потенциалом Морза:

$$\varphi_{AB}(r_{ij}) = D_{AB} \beta_{AB} e^{-\alpha_{AB} r_{ij}} [\beta_{AB} e^{-\alpha_{AB} r_{ij}} - 2]$$

где D_{AB} , β_{AB} , α_{AB} - параметры функции Морза, определяющие взаимодействие между атомами сорта А и В; r_{ij} - расстояние между атомами.

Параметры потенциалов α , β , D описывающие атомы одного сорта находятся путем подгонки к условиям равновесия и устойчивости кристалла с использованием экспериментальных данных по энергиям сублимации, объемным модулям упругости и параметрам решетки металлов. Параметры потенциалов, описывающие взаимодействие атомов разного сорта, определяются из следующих экспериментальных данных: параметра решетки сплава; относительных значений энергий упорядочения в нескольких координационных сферах, найденных по набору экспериментальных данных о параметрах ближнего порядка.

Исследование ГЗ проводится методом построения энергетической γ -поверхности, предложенным Витеком для исследования плоских дефектов. Смещение носит сканирующий характер, в результате чего осуществляется перебор всех возможных положений одной части кристалла относительно другой по площади элементарной ячейки. Для каждого положения рассчитывается энергия ГЗ и строится γ -поверхность- зависимость энергии границы от вектора смещения. Расчеты проводились для 440-1100 равномерно распределенных по площади элементарной ячейки точек. Построение γ -поверхности осуществлялось тремя различными способами: без релаксации, то есть сдвиг одной части кристалла относительно другой вдоль плоскости дефекта проводился без изменения координат отдельных атомов, которые остаются в узлах соответствующих решеток (жесткий двухмерный сдвиг); путем жесткой трехмерной релаксации, позволяющей проводить жесткие трансляции зерен как целого параллельно и перпендикулярно плоскости ГЗ; и полной (атомной) релаксации, проведенной методом молекулярной статики.

Третья глава диссертации посвящена исследованию методом компьютерного моделирования энергии и атомной структуры серии специальных границ зерен $[100] (0kl)$ в ГЦК – металлах на примере Al, Cu и Ni (таблица 1).

Структура границ в рамках модели РСУ на примере ГЗ (012) представлена на рис. 1. Показаны две плоскости в проекции на плоскость (100). Плоскость симметрии АВ является плоскостью ГЗ. Выделенные атомы представляют собой узлы РСУ. Элементарная ячейка РСУ для всех границ была выбрана перпендикулярной к плоскости ГЗ, при этом базисные вектора \mathbf{R}_x направлены вдоль оси X, а \mathbf{R}_y вдоль оси Y. Границы с четными индексами k или l имеют тетрагональную гранецентрированную ячейку с базисными векторами $\mathbf{R}_x=a[100]$, $\mathbf{R}_y=a[0l\bar{k}]$ и $\mathbf{R}_z=a[0kl]$. Границы с нечетными индексами k и l образуют тетрагональную объемно-центрированную ячейку с базисными векторами $\mathbf{R}_x=a[100]$, $\mathbf{R}_y=a[0l\bar{k}]/2$ и $\mathbf{R}_z=a[0kl]/2$ (a – параметр решетки). Оси координат

были выбраны следующим образом: ось X – параллельно оси разориентации, ось Y – вдоль плоскости ГЗ, ось Z – перпендикулярно ГЗ.

Таблица 1. Кристаллогеометрические характеристики исследуемых границ зерен. (hkl) – индексы Миллера плоскости ГЗ, Σ – обратная величина плотности совпадающих узлов, Θ – угол разориентации, $r_{\text{мин}}$ – расстояние между перекрывающимися атомами, r_1 – радиус первой координационной сферы.

(hkl)	Σ	Θ	$r_{\text{мин}}/r_1$
(012)	5	53,13°	0.633
(013)	5	36,87°	0.447
(023)	13	67,38	0.392
(014)	17	28,07°	0.343
(034)	25	73,74°	0.283
(015)	13	22,62°	0.277
(035)	17	61,93°	0.243
(017)	25	16,26°	0.2

При расчете γ -поверхности основное значение имеет вид элементарных ячеек в плоскости ГЗ. Плоские элементарные ячейки являются периодом повторяемости ГЗ и определяют симметрию атомной структуры дефекта. В ГЦК – решетке для исследуемых границ два типа плоских элементарных ячеек можно выделить (рис. 1). Ячейка 1 типа - прямоугольная

центрированная, характерна для ГЗ с четным индексом k или l . Ячейка 2 типа, также является прямоугольной и содержит атом на стороне, параллельной оси Y . Такая ячейка характерна для границ с нечетными индексами k и l .

На первом этапе проводилось исследование ГЗ в модели РСУ, для чего использовалась жесткая модель построения γ -поверхности. Стартовой конфигурацией для построения γ -поверхности является симметричная граница, подобная приведенной на рис. 1. На рис. 2, в качестве примера, приведены γ -поверхности и их проекции на плоскость дефекта, полученные при моделировании ГЗ (012) и ГЗ (017) в Cu. Рассчитанные γ -поверхности имеют сложный рельеф, основными элементами которого являются максимумы, минимумы и седловые точки. Полученные γ -поверхности существенно различны, что отражает различную симметрию плоских элементарных ячеек дефекта. Наиболее высокие максимумы энергии соответствуют положениям атомов в плоскости границы. Кроме них существует еще ряд максимумов и минимумов энергии, которые определяют образование стабильных или метастабильных дефектов и различные перестройки границы.

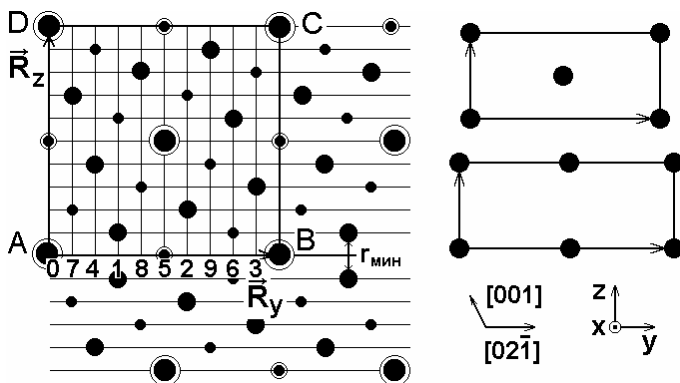


Рис. 1. Атомная структура ГЗ (012) в модели РСУ и плоские элементарные ячейки. ABCD – элементарная ячейка РСУ и РЗС.

Расчеты показали, что в исследуемых ГЦК - металлах все рассмотренные границы, даваемые моделью РСУ, соответствуют на γ -поверхностях максимумам и являются нестабильными. Это связано с тем, что образование ГЗ наклона в модели РСУ сопровождается сближением атомов, находящихся в смежных плоскостях по обе стороны от границы, на расстояние $r_{\text{мин}}$ (рис. 1) меньше радиуса первой координационной сферы, что приводит к их перекрытию. Величина $r_{\text{мин}}/r_1$ приведена в таблице 1. Перекрывающиеся атомы дают основной вклад в увеличение энергии границ. Переход ГЗ в один из энергетических минимумов связан с жесткой трансляцией соседних зерен. Сдвиг одного зерна относительно другого вдоль плоскости дефекта разделяет перекрывающиеся в ядре атомы и понижает энергию границы (на рис. 2 сдвиг в устойчивые состояния показан стрелками). Энергия стабильных состояний границ в жесткой модели приведена на рис. 5.

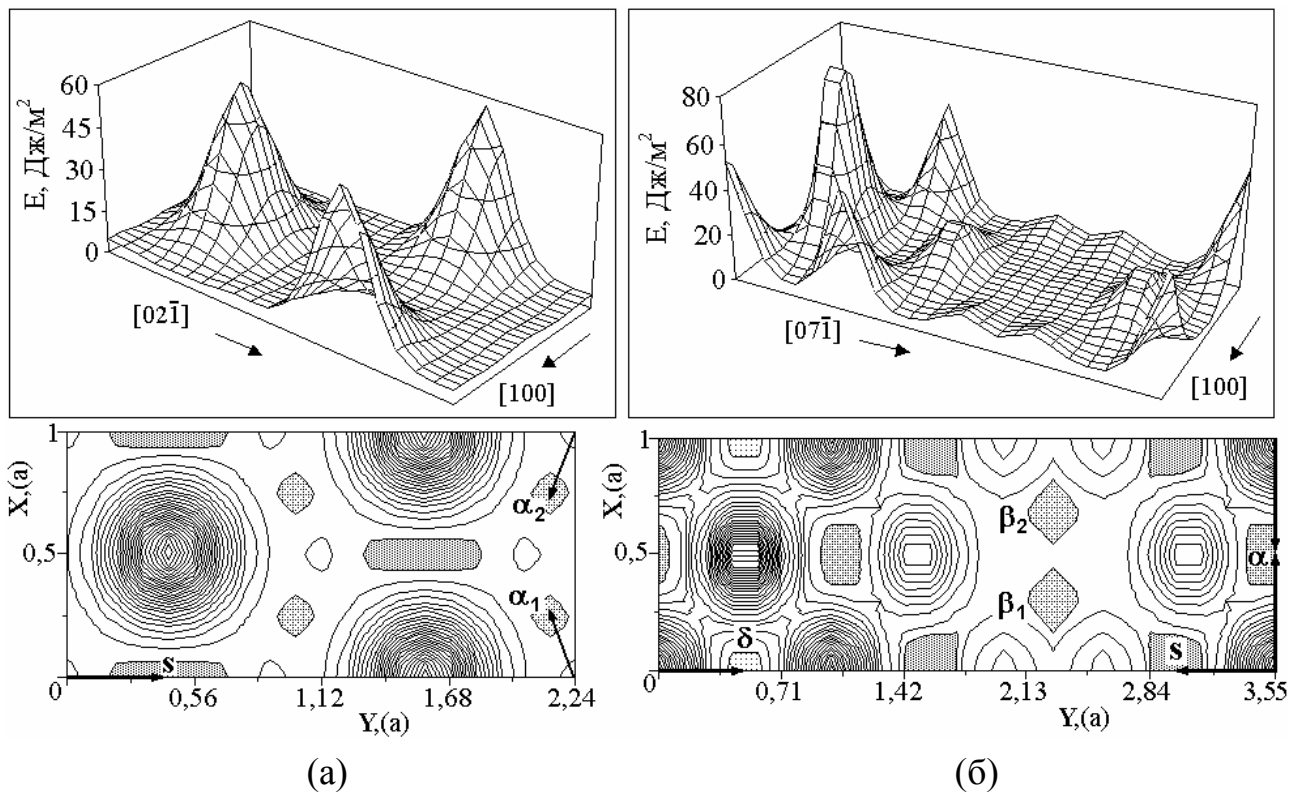


Рис. 2. Энергетические γ -поверхности и их проекции на плоскость дефекта, рассчитанные в жесткой модели для Cu: (а) – ГЗ (012), (б) – ГЗ (017).

В модели РСУ трансляции вдоль плоскости ГЗ описываются векторами решетки зернограницных сдвигов (РЗС), которые являются минимальными геометрически возможными векторами Бюргера зернограницных дислокаций. На рис. 1 построена РЗС для одного периода идентичности ГЗ (участок ABCD). Порядок узлов обозначен цифрами. Наложение сетки узлов РЗС на γ -поверхности показало случайное их расположение относительно особых точек. Большая часть узлов РЗС не совпадает с минимумами на γ -поверхностях, еди-

нические совпадения носят случайный характер. Вектор трансляции в общем случае не является вектором РЗС. Таким образом, РЗС не позволяет определить устойчивые состояния ГЗ.

Использование жесткой трехмерной релаксации позволяет определить величину избыточного объема вблизи плоскости границы. Полученная зависимость относительного избыточного объема от угла разориентации приведена на рис. 3. Видно, что все три кривые имеют схожий вид и отличаются лишь по абсолютным значениям. Наибольшее расширение имеют границы зерен в Ni, наименьшее в Al. Так как величина ΔV нормирована на параметр решетки, то это объясняется различной жесткостью потенциала. Хорошо известно, что Al имеет наиболее слабую связь. Величина относительного избыточного объема находится в пределах 0,05 - 0,07 для Al; 0,06 - 0,08 для Cu и 0,06 - 0,09 для Ni. Наименьшее расширение наблюдается для ГЗ (013), наибольшее для ГЗ (017).

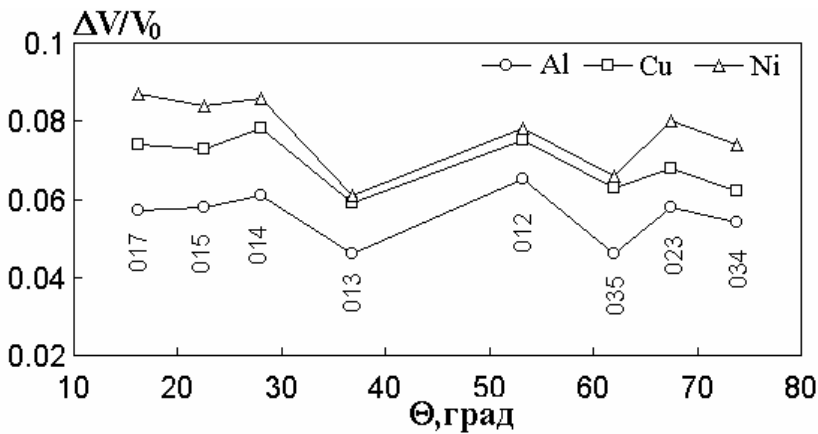


Рис. 3. Зависимость избыточного объема от угла разориентации в металлах при жесткой трехмерной релаксации.

При атомной релаксации, вид γ -поверхностей изменяется как качественно, так и количественно (рис. 4). После релаксации рельеф поверхностей стал более сглаженным. Атомная релаксация приводит к существенному понижению энергии ГЗ по сравнению с энергией, полученной в жестких моделях, что обусловлено смещением атомов из узлов соответствующих решеток. На рис. 5 представлены зависимости энергии стабильных состояний ГЗ от величины $\gamma_{\text{мин}}/\gamma_1$, полученные при трех различных методах расчета. При атомной релаксации уменьшение энергии стабильных состояний границ в рассматриваемых металлах достигает 1,5-2 раза по сравнению с энергией, полученной при жесткой 3-мерной релаксации, и более чем в 2,5 раза по сравнению с энергией в жесткой модели. Для жестких моделей наблюдается слабая линейная зависимость между энергией ГЗ и расстоянием между перекрывающимися атомами. При этом минимальной энергией во всех металлах обладает ГЗ (012), максимальной ГЗ (017). После атомной релаксации наиболее энергетически выгодной оказалась ГЗ (012), имеющая наименьшее значение Σ и самое большое межплоскостное расстояние d_0 . С уменьшением d_0 энергия границ в среднем увеличивается, но не монотонно. Кривые 3 практически не зависят от величины $\gamma_{\text{мин}}/\gamma_1$.

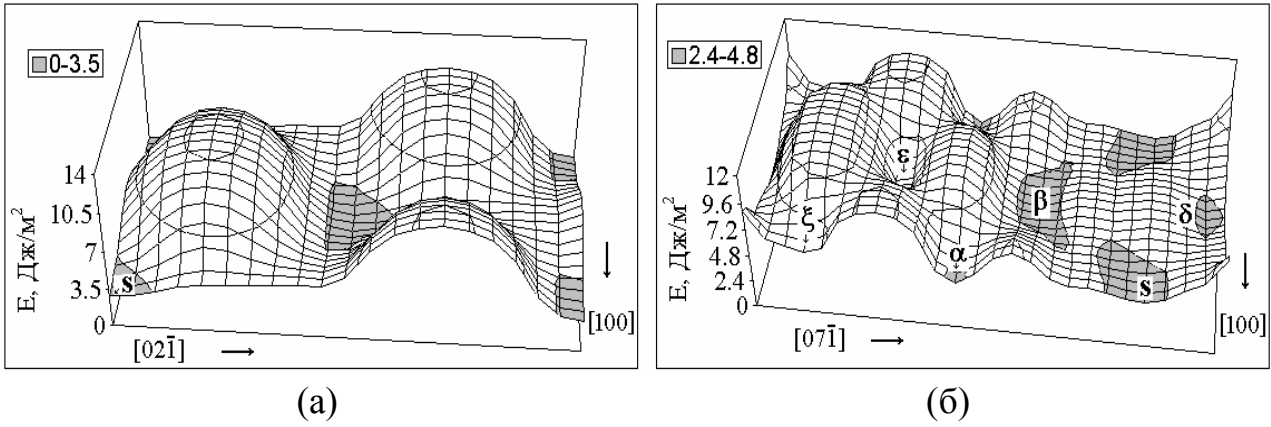


Рис. 4. Энергетические γ -поверхности, полученные при жесткой трехмерной релаксации для Ni: (а) – ГЗ (012), (б) – ГЗ (017).

Расчеты, проведенные с использованием структурно-энергетической модели, показали что на γ -поверхностях границ имеется несколько минимумов, соответствующих устойчивым атомным структурам. Самый глубокий минимум определяет стабильное состояние ГЗ, обозначенное на рис. 2,4 символом s.

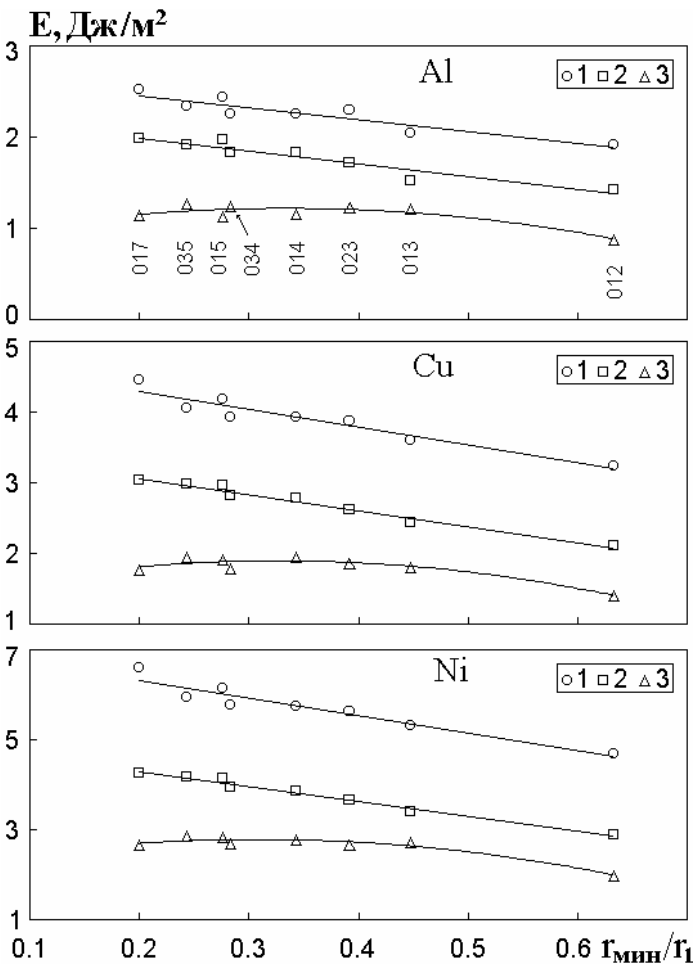


Рис. 5. Зависимость энергии стабильных состояний границ от величины $r_{\text{мин}}/r_1$: 1- жесткая модель, 2- жесткая трехмерная релаксация, 3- атомная релаксация.

Другие минимумы определяют метастабильные состояния ГЗ и обозначены греческими буквами. Число устойчивых состояний неодинаково для разных границ и изменяется от одного (s) для ГЗ (012) и ГЗ (013) до шести (s, α , β , δ , ϵ , ξ) для ГЗ (017). Существование нескольких атомных структур, соответствующих границе с заданными Σ и Θ , может приводить к перестройкам ГЗ под действием внешних напряжений.

Анализ γ -поверхностей показывает возможность существования зернограничного проскальзывания (ЗГП), которое является одним из механизмов перестройки границ зерен. В процессе ЗГП граница может переходить из одного стабильного состояния в другое с преодолением потенциального барьера, который определяется энергией седловых точек.

В металлах ЗГП может осуществляться по нескольким направлениям: параллельно и перпендикулярно оси поворота, а также под некоторым углом к ней. Сравнение энергетических профилей показывает, что существует анизотропия проскальзывания. ЗГП в направлении $[100]$ сопряжено с наименьшим потенциальным барьером.

Исследование атомной структуры границ зерен в металлах показало сложную картину пространственных смещений атомов вблизи границы. На рис. 6, в качестве примера, приведены смещения атомов вдоль трех направлений в зависимости от расстояния до дефекта для ГЗ (012) в меди. Анализ атомных смещений показал, что вблизи границы существуют как сдвиговые, так и нормальные (перпендикулярные плоскости границы) смещения атомных плоскостей. Атомные плоскости, параллельные границе, сдвигаются как целое в противоположные стороны, что приводит к удвоению сдвиговой деформации. Проведенные исследования показали, что основные закономерности атомных смещений являются общими для всей серии рассматриваемых границ. Каких-либо качественных изменений в картине пространственных смещений не происходит, наблюдается лишь увеличение абсолютных значений смещения атомов при переходе от ГЗ (012) к ГЗ (017). Сдвиговые смещения имеют схожий характер для исследуемых металлов. Во-первых, отсутствует смещение нулевой плоскости. Во-вторых, максимальные сдвиговые смещения наблюдаются в первых ($n=1$ и $n=-1$) плоскостях от ГЗ. Максимальная величина сдвиговых смещений для Al находится в пределах $0,24\text{\AA}-1,1\text{\AA}$. Для Cu и Ni эти пределы составляют $0,19\text{\AA}-1,0\text{\AA}$ и $0,18\text{\AA}-0,9\text{\AA}$ соответственно. Наибольшая величина сдвига наблюдается

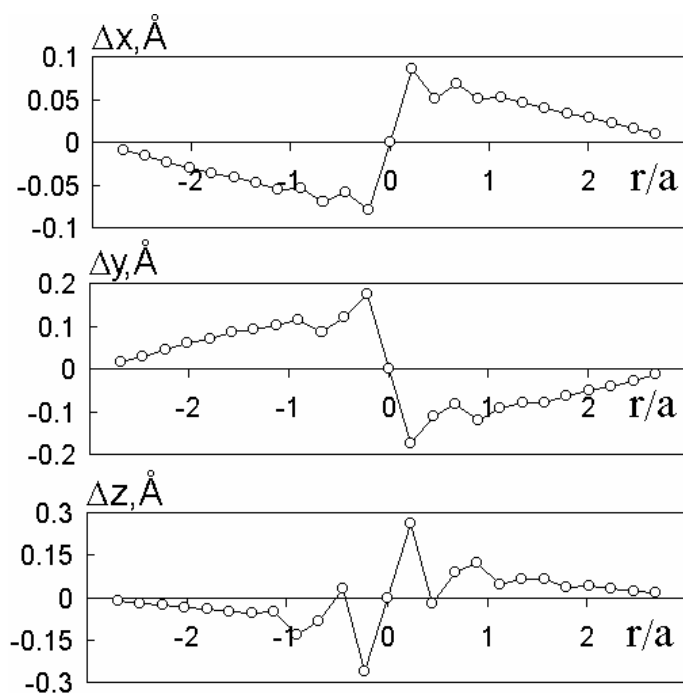


Рис. 6. Атомные смещения на ГЗ (012) в Cu.

для ГЗ (035), наименьшая для ГЗ (012). Рассмотрение смещений атомов в направлении перпендикулярном плоскости ГЗ показало, что ближайшие к границе плоскости движутся от нее, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния в ядре ГЗ. Расстояние между первыми и вторыми плоскостями, наоборот, уменьшается. Осциллирующий характер атомных смещений приводит к тому, что ГЗ имеет слоистую структуру с чередующимися зонами сжатия и растяжения. В Al и Cu максимальное увеличение межплоскостного расстояния для

ГЗ (012) равно $0,26\text{\AA}$, а в Ni $0,27\text{\AA}$. Для ГЗ (017) эта величина является наибольшей и составляет $0,64\text{\AA}$, $0,57\text{\AA}$ и $0,56\text{\AA}$ соответственно для Al, Cu и Ni. Также как и при сдвиге, максимальное смещение атомов перпендикулярно плоскости ГЗ наблюдается в первых плоскостях.

Изменение межплоскостных расстояний при атомной релаксации приводит к образованию избыточного объема в центральной части ядра ГЗ. Зависимость относительного избыточного объема от угла разориентации приведена на рис. 7. На участке кривой от $16,26^\circ$ до $53,13^\circ$ происходит уменьшение избыточного объема почти в 2 раза. После угла $\Theta=53,13^\circ$, соответствующего минимуму $\Delta V/V_0$ для ГЗ (012), избыточный объем вновь возрастает.

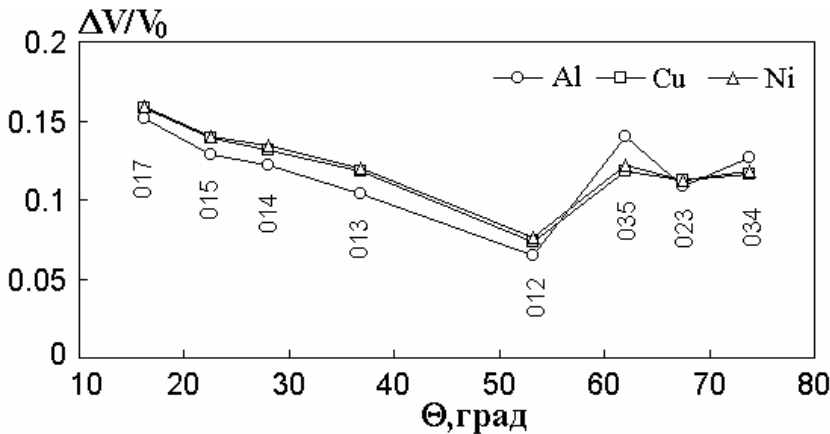


Рис. 7. Зависимость избыточного объема от угла разориентации в металлах при атомной релаксации.

Проведенные расчеты величины избыточного объема в центральной части ГЗ позволяют оценить межплоскостное расстояние в ядре релаксированной границы, обозначенное как d , по формуле: $d=d_0+\Delta V$. Несмотря на тот факт, что межплоскостные расстояния d_0 границ зерен до релаксации сильно различаются между собой (для ГЗ (012) и ГЗ (017) более чем в 3 раза), величина d слабо зависит от индексов кристаллографических плоскостей и является практически одинаковой для всех исследуемых границ. Различия между межплоскостными расстояниями релаксированных границ не столь существенны: в Al $d^{(012)}>d^{(017)}$ в 1,3 раза, в Cu и Ni $d^{(012)}>d^{(035)}$ в 1,5 раза.

Приведенные на рис. 8 графики $E(\Delta V/V_0)$ показывают существование линейной зависимости между энергией границ зерен и избыточным объемом.

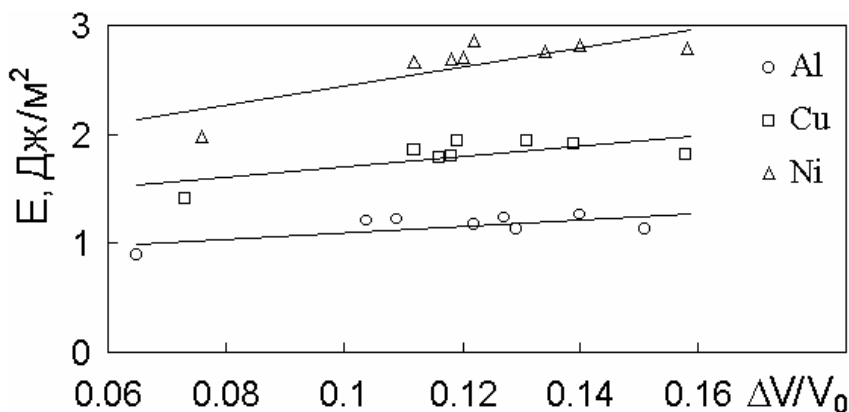


Рис. 8. Зависимость энергии ГЗ от избыточного объема.

В четвертой главе с использованием аналогичной методики проводится структурно-энергетическое исследование границ зерен в сплавах Cu_3Au , Ni_3Fe и Ni_3Al со сверхструктурой $L1_2$. В отличие от металлов, в сплавах существует множественность структур ГЗ в модели РСУ, т.е. определенным макроскопическим характеристикам дефекта (плотность совпадающих узлов, плоскость залегания, угол разориентации) соответствует несколько различных атомных конфигураций ГЗ. Число атомных конфигураций определяется решеткой сплава и типом сверхструктуры. В сплавах со сверхструктурой $L1_2$ возможно образование двух типов симметричных границ наклона: границ первого типа (ГЗI) - с одноатомной плоскостью симметрии, и границ второго типа (ГЗII) с плоскостью симметрии состоящей из атомов разного сорта. Жесткие трансляции одного зерна относительно другого могут давать дополнительные структуры ядер ГЗ. Структура ядер основных типов ГЗ в сплаве A_3B (ГЗIа, ГЗIб, ГЗIIа и ГЗIIб) в проекции на плоскость (100) показана на рис. 9 на примере ГЗ (012) и ГЗ (013). В отличие от границ зерен с четным индексом k или l , которые включают в перестройку ядра диагональные трансляции, границы с нечетными индексами k и l перестраиваются при относительной трансляции соседних зерен только вдоль оси Y . В наших расчетах ГЗIIа является стартовой конфигурацией для построения энергетической поверхности, ее положение на γ -поверхности характеризуется нулевым вектором трансляции.

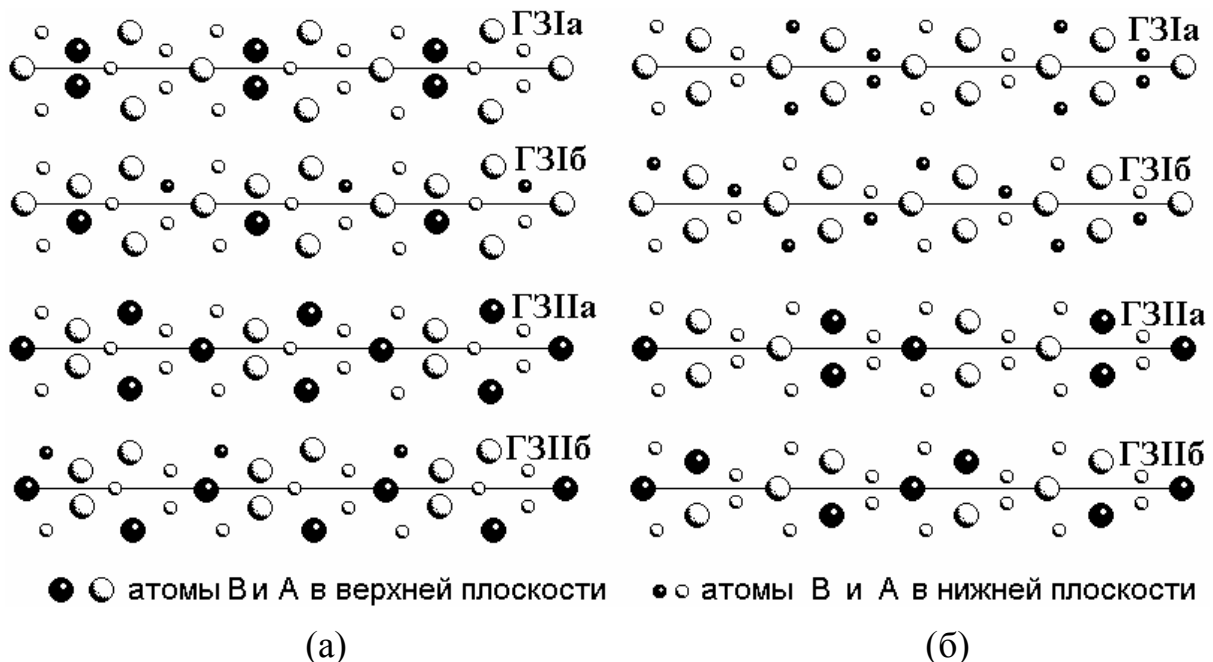


Рис. 9. Структура ядер границ зерен в сплаве A_3B : (а)- ГЗ (012), (б)- ГЗ (013).

Проведенные исследования границ зерен в жесткой модели позволяют сделать вывод о неприменимости модели РСУ для исследования атомной структуры ГЗ в сплавах, предсказания стабильных и метастабильных структур и перестроек границ под действием внешних напряжений. Границы зерен I и II

типа, даваемые моделью РСУ, соответствуют максимумам на γ -поверхностях и являются неустойчивыми. Переход в один из энергетических минимумов осуществляется путем жесткой трансляции одного зерна относительно другого вдоль плоскости границы.

Различное положение стабильных состояний на γ -поверхности в сплавах, а также существование парных метастабильных состояний, которые не находятся на узловых прямых решетки зернограницных сдвигов свидетельствуют о том, что использование РЗС в сплавах еще более проблематично и также, как в металлах, не позволяет обнаружить устойчивые состояния ГЗ.

На следующем этапе структурно-энергетического исследования границ зерен в сплавах использовались две процедуры релаксации: жесткая трехмерная релаксация и полная атомная релаксация. Полученная зависимость относительного избыточного объема от угла разориентации в жесткой трехмерной модели приведена на рис. 10 и показывает схожий характер с зависимостью полученной для металлов. Приведенные кривые обнаруживают слабую зависимость величины $\Delta V/V_0$ от угла Θ . Для сплавов характерны большие значения относительного избыточного объема, чем для металлов. Среди исследуемых сплавов Ni_3Fe имеет наибольшую величину $\Delta V/V_0$, которая находится в пределах 0,08-0,10. В сплавах Ni_3Al и Cu_3Au величина относительного избыточного объема равна 0,06-0,08 и 0,07-0,10 соответственно.

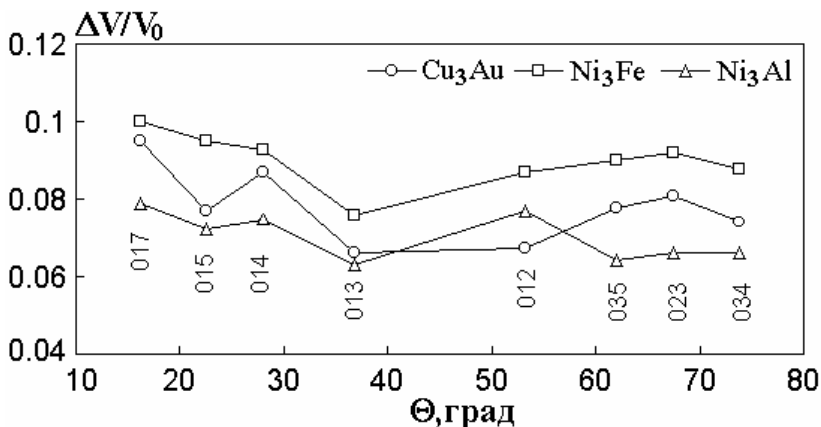


Рис. 10. Зависимость избыточного объема от угла разориентации в сплавах при жесткой трехмерной релаксации.

В сплавах, в отличие от металлов, наблюдается разное число устойчивых состояний для одной и той же ГЗ (рис. 11). Расположение стабильных состояний в разных сплавах также может изменяться, что связано с характером межатомного взаимодействия.

На рис. 12 представлены зависимости энергии стабильных состояний ГЗ в сплавах от величины $r_{мин}/r_1$. Жесткие модели обнаруживают схожий характер кривых. Для всех сплавов наблюдается слабый рост энергии ГЗ при уменьшении межплоскостного расстояния в ядре границы. Наиболее энергетичной во всех сплавах при жесткой релаксации является ГЗ (017), наименьшая энергия характерна для ГЗ (012).

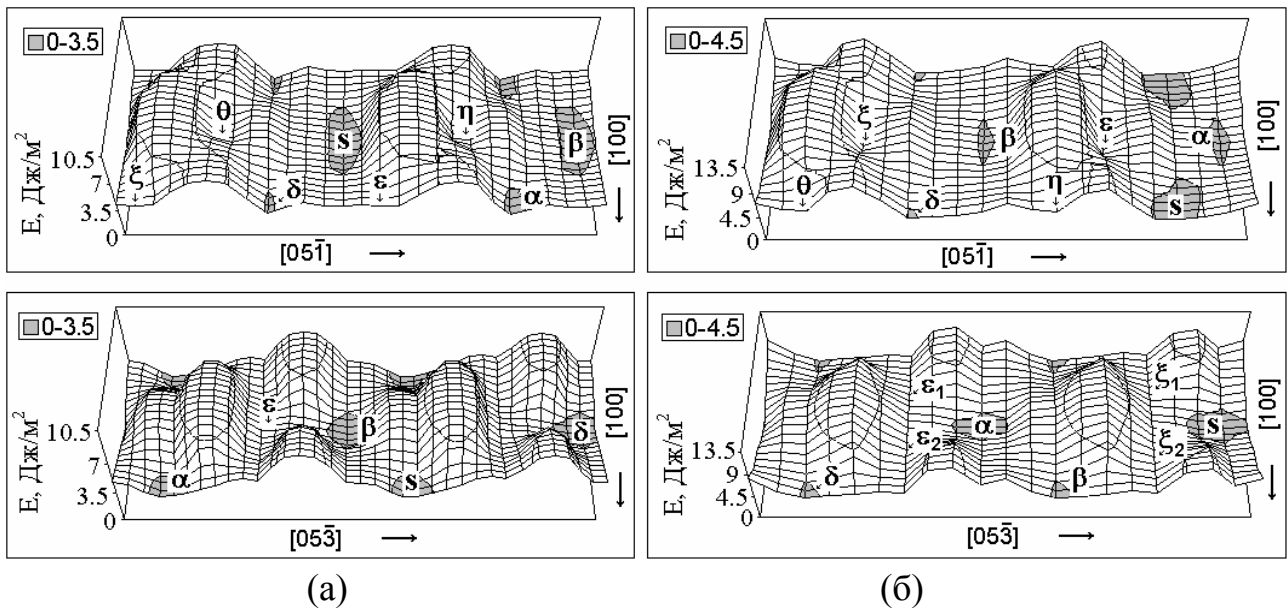


Рис. 11. Энергетические γ -поверхности, полученные при жесткой трехмерной релаксации: (а) – Cu_3Au , (б) – Ni_3Al .

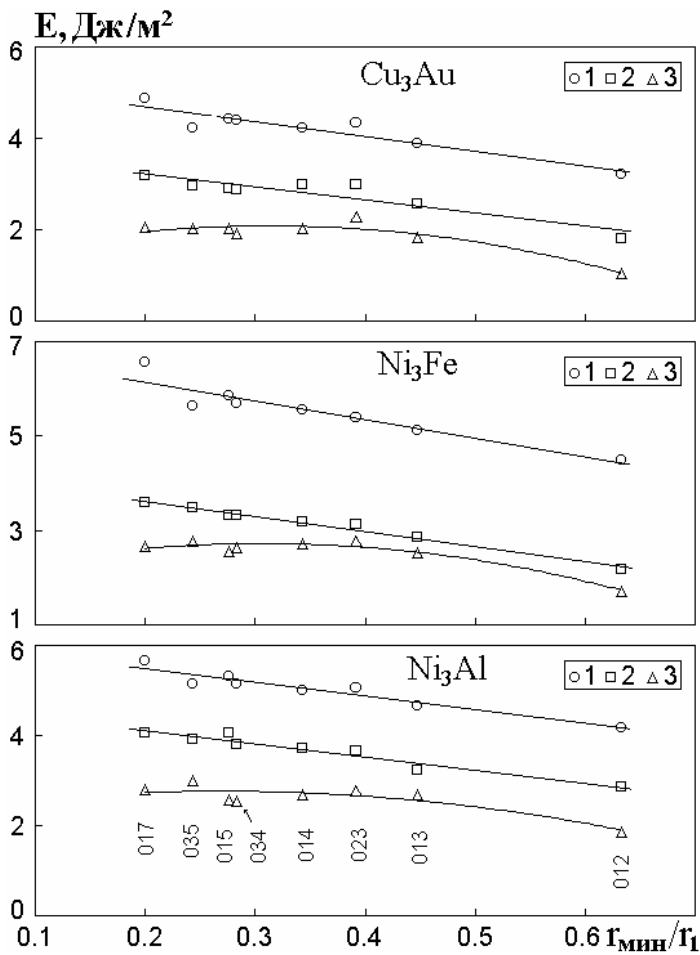


Рис. 12. Зависимость энергии стабильных состояний границ от величины $\Gamma_{\text{мин}}/\Gamma_1$: 1- жесткая модель, 2- жесткая трехмерная релаксация, 3- атомная релаксация.

При атомной релаксации повышение энергии на кривых 3 происходит при переходе от $\Gamma_3(012)$ к $\Gamma_3(013)$. Дальнейшего роста энергии не наблюдается. Для сплавов Cu_3Au и Ni_3Al жесткая трехмерная релаксация понижает энергию Γ_3 примерно в 1,4-1,5 раза по сравнению с жесткой моделью. При атомной релаксации понижение энергии составляет 1,2-1,4 раза по сравнению с жесткой трехмерной релаксацией и более чем в два раза по сравнению с жесткой моделью. Для сплава Ni_3Fe характерно незначительное понижение энергии при атомной релаксации, составляющее 10-20% по сравнению с жесткой трехмерной релаксацией. Основной вклад, достигающий 80-90%, приходится на жесткую трехмерную релаксацию.

Можно считать, что для сплава Ni_3Fe жесткая релаксация является хорошим приближением для оценки энергии при относительно небольших затратах машинного времени.

Расчеты показали, что процедура релаксации не приводит к устойчивости границ зерен в положении, соответствующем модели РСУ. Все положения на γ -поверхности, имеющие координаты $X=Y=0$, соответствуют максимумам энергии. Исключение составляет ГЗ (012), которая в этом положении является устойчивой и отличается от РСУ лишь наличием смещения атомных плоскостей перпендикулярно плоскости ГЗ. Для остальных границ устойчивое состояние может быть достигнуто путем трансляции соседних зерен друг относительно друга.

Исследование энергетических поверхностей границ показало, что в сплавах ЗГП может осуществляться в трех различных направлениях: параллельно и перпендикулярно оси поворота, а также под некоторым углом к ней. Для всех границ проскальзывание в диагональных направлениях и направлении $[0\bar{1}k]$ может происходить через все метастабильные состояния при этом общее направление ЗГП для большинства ГЗ остается таким же, как и в металлах. Анализ энергетических профилей показывает, что, как и в металлах, в сплавах существует анизотропия зернограничного проскальзывания. Наименьший потенциальный барьер для всех ГЗ существует в направлении $[100]$.

В сплавах, также как в металлах, поле напряжений в ядре ГЗ имеет как сдвиговую (Δx , Δy), так и нормальную компоненту (Δz), однако характер атомных смещений вблизи границы в сплавах является более сложным. В сплавах наблюдается различная величина смещений атомов разного сорта на одной и той же плоскости. На рис. 13 на примере ГЗ (013) показаны сдвиговые смещения атомных плоскостей. В сплавах, в отличие от металлов, наблюдаются смещения атомов нулевой плоскости вдоль оси Y . В Cu_3Au наибольшее значение сдвиговых смещений находится в пределах от $0,12\text{\AA}$ до $0,75\text{\AA}$, в сплавах Ni_3Al и Ni_3Fe от $0,27\text{\AA}$ до $0,7\text{\AA}$ и от $0,26\text{\AA}$ до $0,78\text{\AA}$ соответственно. Наименьшая величина сдвиговых смещений во всех сплавах характерна для ГЗ (012), наибольшая для ГЗ (034) в сплаве Cu_3Au и для ГЗ (035) в сплавах Ni_3Al и Ni_3Fe .

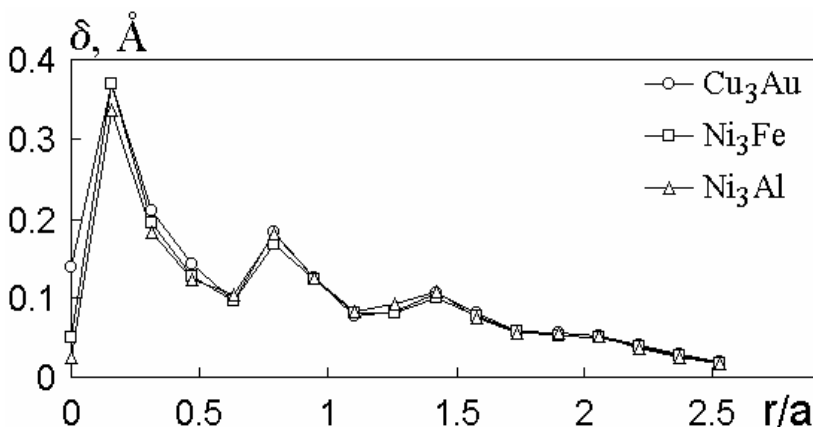


Рис. 13. Смещения атомных плоскостей вдоль плоскости дефекта в зависимости от расстояния до плоскости ГЗ.

Нормальные смещения атомов в зависимости от расстояния до дефекта, на примере ГЗ (013), приведены на рис. 14. Особенностью атомных смещений в сплавах является расщепление двухатомных плоскостей на подплоскости, состоящие из атомов одного сорта. На границах I типа (у которых плоскости, соседние с нулевой, являются двухатомными) расщепление наблюдается, начиная с первой плоскости от границы, тогда как на границах II типа (в плоскостях $n=1$ и $n=-1$ расположены атомы одного сорта), расщепление происходит только со вторых плоскостей. Данный эффект более выражен для Cu_3Au , наименее для Ni_3Fe . Расщепление атомных плоскостей наблюдается до расстояния $\pm 1,5a$ от плоскости границы и является максимальным, если смещения атомов разного сорта происходят в противоположных направлениях.

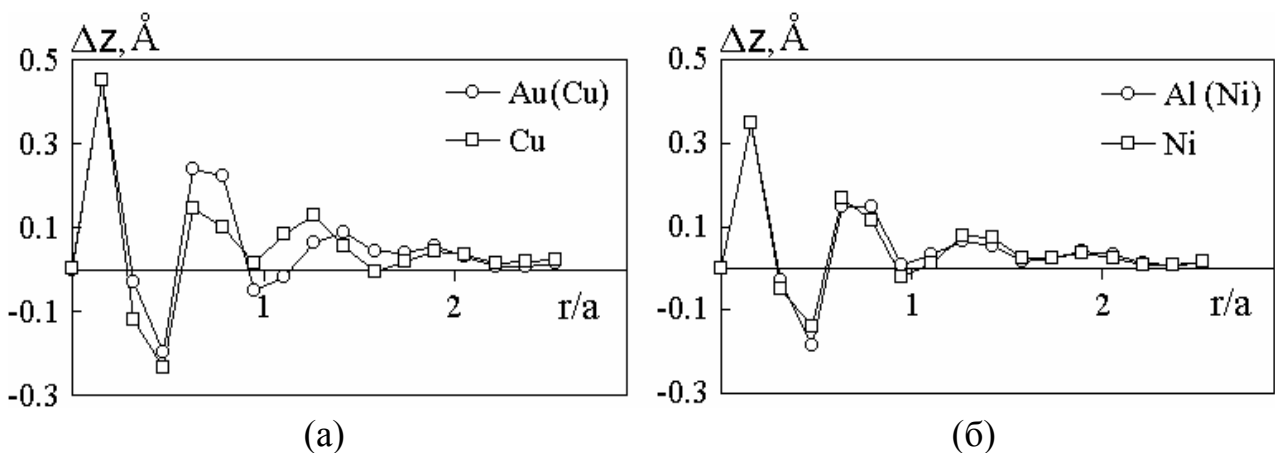


Рис. 14. Смещения атомных плоскостей перпендикулярно плоскости дефекта в зависимости от расстояния до плоскости ГЗ: (а) – Cu_3Au , (б) – Ni_3Al .

Характер тонкой структуры ГЗ во многом определяется межатомным взаимодействием и размерным несоответствием компонент сплава. Большое размерное несоответствие атомов компонент сплавов приводит к значительному расщеплению смешанных плоскостей. Увеличение "жесткости" взаимодействия компонент А-В приводит к тому, что величина расщепления плоскостей, наоборот, уменьшается.

При смещениях, перпендикулярных плоскости ГЗ, атомы центральной плоскости не смещаются в направлении оси Z . В сплавах, как и в металлах, вблизи плоскости границы наблюдается изменение межплоскостных расстояний. Ближайшие к границе плоскости смещаются от нее, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния. Для всех границ смещения первых плоскостей являются максимальными. Независимо от сплава, наименьшее значение смещений наблюдается для ГЗ (012) и составляет $0,25\text{Å}$, $0,23\text{Å}$ и $0,29\text{Å}$ соответственно в Cu_3Au , Ni_3Fe и Ni_3Al . Максимальные смещения соответствуют ГЗ (017) и равны $0,54\text{Å}$ в сплаве Cu_3Au , $0,51\text{Å}$ в Ni_3Fe и $0,50\text{Å}$ в Ni_3Al . Атомы вторых плоскостей смещаются в сторону границы, т.е. межплоскостное расстояние между первыми и вторыми плоскостями для всех ГЗ уменьшается по сравне-

нию с межплоскостным расстоянием в ядре нерелаксированной ГЗ. Знакопеременный характер атомных смещений приводит к образованию слоистой структуры ГЗ с чередующимися областями сжатия и растяжения.

Исследования показали, что в рассмотренных металлах и сплавах на расстоянии $\pm 2a$ от плоскости ГЗ атомные смещения для большинства границ практически затухают. Это позволяет говорить о том, что возмущение, вносимое границей, практически не зависит от ее кристаллогеометрических характеристик, таких как угол разориентации, межплоскостное расстояние. Величина $t=4a$ может быть взята в качестве оценки толщины границы.

Величина изменения межплоскостного расстояния между нулевой и первой плоскостями позволяет оценить относительный избыточный объем в центральной части ГЗ. На рис. 15 приведена зависимость относительного избыточного объема от угла разориентации. Для данных кривых, в отличие от полученных при жесткой трехмерной релаксации, наблюдается более сильное уменьшение величины $\Delta V/V_0$ при увеличении угла Θ . Для всех ГЗ, кроме ГЗ (012), величина $\Delta V/V_0$ оказалась немного больше, чем полученная при жесткой трехмерной релаксации. Для всех сплавов наибольшее значение $\Delta V/V_0$ характерно для ГЗ (017) и равно примерно 0,14. ГЗ (012) имеет наименьшее значение относительного избыточного объема: 0,07 в Cu_3Au и Ni_3Fe , 0,08 в Ni_3Al .

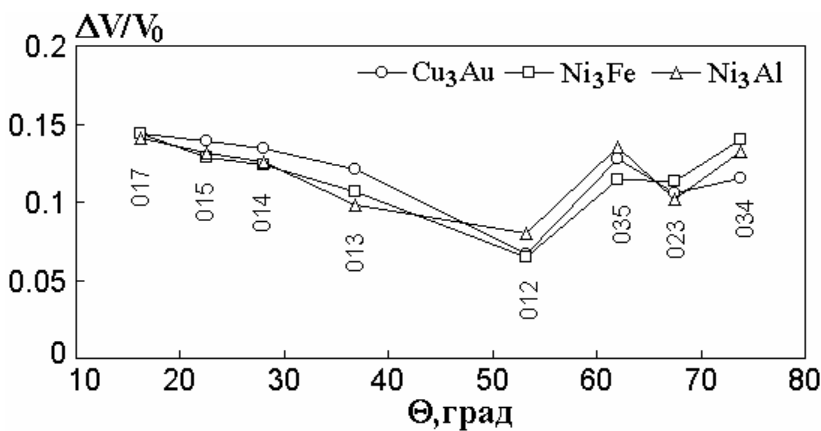


Рис. 15. Зависимость избыточного объема от угла разориентации в сплавах при атомной релаксации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ.

1. Энергетические исследования ГЗ показали неприменимость геометрической модели РСУ для определения устойчивой атомной структуры границ зерен. ГЗ в модели РСУ обладают повышенной энергией и являются неустойчивыми. Для перехода в устойчивое состояние необходим жесткий сдвиг одного зерна относительно другого на некоторый вектор.
2. Использование решетки зернограницных сдвигов в общем случае не позволяет найти вектор относительной трансляции и определить устойчивые состояния.

3. Структурно-энергетическая модель, используемая в данной работе, позволяет определить энергию и структуру устойчивых состояний ГЗ. Образование устойчивых состояний ГЗ связано с жесткой трехмерной трансляцией соседних зерен.
4. Исследования ГЗ методом построения γ -поверхности показали, что границы имеют несколько устойчивых состояний, число которых возрастает при увеличении плотности совпадающих узлов. Состояние с наименьшей энергией является стабильным, остальные - метастабильными.
5. Число устойчивых состояний их взаимное расположение в исследованных сплавах зависит от характера межатомного взаимодействия.
6. Анализ энергетических поверхностей показал, что существует анизотропия напряжений ЗГП. Наименьший потенциальный барьер существует в направлении [100].
7. Состояние решетки вблизи ГЗ в металлах и сплавах характеризуется сложными трехмерными смещениями атомов. Смещения имеют сдвиговую и нормальную составляющую. В сплавах, в отличие от металлов, наблюдается расщепление атомных плоскостей на подплоскости, состоящие из атомов одного сорта.
8. Характерной особенностью атомных смещений является их осциллирующая зависимость от расстояния до дефекта. Осцилляции атомных смещений приводят к чередованию областей сжатия и растяжения в ядре ГЗ.
9. Смещения атомов вблизи границы приводят к образованию избыточного объема. Наблюдается линейная зависимость между величиной избыточного объема и энергией ГЗ.

ПУБЛИКАЦИИ. Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Properties of tilt grain boundaries in ordered alloys // International Conference ASI NATO Nanostructured materials: Science and technology. Program and Abstracts. - S. Petersburg, 1997. p. D-31.
2. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Грахов Е.Л. Энергия межзеренной границы наклона в сплаве Ni_3Al // Актуальные проблемы материаловедения в металлургии: Тезисы докладов. V международной конференции. - Новокузнецк, 1997. - с. 167.
3. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer modelling of grain boundaries in Ni_3Al // International Conference on Advanced Materials, E-MRS-97: Book of Abstracts. - Strasbourg, 1997. - p. D-31.

4. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Energetics of grain boundaries in alloys with $L1_2$ and $B2$ structures // 5th International Symposium on Advanced Materials: Technical Program and Abstracts. - Islamabad, 1997. - p. 31.
5. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer modelling of grain boundaries in Ni_3Al // The 4th IUMRS International Conference in Asia, OVTA: Abstracts and Program. - Chiba, 1997. - p.565.
6. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Сverdлова Е.Г., Кустов С.Л., Грахов Е.Л. Энергетика границ зерен наклона [100] в металлах с ОЦК и ГЦК решеткой // 14-я Уральская Школа Материаловедов - Термистов: Тезисы докладов.- Ижевск, 1998.- с.92.
7. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Сverdлова Е.Г., Грахов Е.Л. Энергетические состояния границ зерен [100] (012) в упорядоченных сплавах Ni_3Al и $NiAl$ // 14-я Уральская Школа Материаловедов - Термистов: Тезисы докладов.- Ижевск, 1998.- с.93.
8. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Сverdлова Е.Г., Грахов Е.Л. Компьютерное моделирование симметричных границ наклона в металлах с ОЦК и ГЦК решеткой // ИНПРИМ-98: Тезисы докладов. Ч.3.- Новосибирск, 1998.- с. 97.
9. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Structure and free volume of grain boundaries in metals // Spring Meeting-98: Book of Abstracts. - San Francisco, 1998. - p. 442.
10. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer modelling of grain boundaries in Ni_3Al // Computational Materials Science. - 1998. - v.10. - p.436-439.
11. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer simulation of tilt grain boundaries in alloys with $L1_2$ and B_2 superlattices // Intergranular and Interphase Boundaries in Materials: the 9th International Conference. Book of Abstracts. - Prague, 1998. - p.P114.
12. Кустов С.Л. Симметричные границы наклона в металлах с гцк решеткой // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы IV Международной школы-семинара.- Барнаул, 1998.- с.55.
13. Демьянов Б.Ф., Грахов Е.Л., Кустов С.Л., Сverdлова Е.Г., Векман А.В., Старостенков М.Д. Компьютерное моделирование границ зерен в упорядоченных сплавах // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы IV Международной школы-семинара.- Барнаул, 1998.- с.52.
14. Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L., Starostenkov M.D. Atomic structure and energy of tilt grain boundaries in alloys with $L1_2$ and $B2$ superlattices // Evolution of defect structures in condensed matters: Book of Abstracts IV International seminar-school. - Barnaul, 1998. - p.38.

15. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Грахов Е.Л. Межзеренные границы наклона $\Sigma=5$ в сплаве Ni_3Fe // ФММ.- 1998.- т.85, №5.- с.43-50.
16. Кустов С.Л. Множественность границ зерен в упорядоченном сплаве Ni_3Al // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы IV Международной школы-семинара.- Барнаул, 1998.- с.54.
17. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Свердлова Е.Г., Грахов Е.Л. Тонкая структура границ зерен в интерметаллических соединениях Ni_3Al и NiAl // Материалы Сибири: Сб. тезисов.- Барнаул, 1998.- с.33.
18. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Кустов С.Л., Свердлова Е.Г., Грахов Е.Л. Влияние деформации и диффузии на процессы зернограничного проскальзывания // Материалы Сибири: Сб. тезисов.- Барнаул, 1998.- с.34.
19. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Atomic structure and rearrangement of tilt grain boundaries $S=5$ in Ni_3Al and NiAl // The 5th IUMRS International Conference in Asia. - Bangalore, 1998. - p.518.
20. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Grahkov E.L., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Properties of tilt grain boundaries in ordered alloys // Nanostructured Materials. - 1998. - v.10, №3. - p.493-501.
21. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Векман А.В., Грахов Е.Л., Свердлова Е.Г. Структура и свойства границ зерен наклона $[100]$ в металлах и упорядоченных сплавах.- Вестник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. - 1999.- №1.- с.67-82.
22. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer simulation of tilt grain boundaries in alloys with $L1_2$ and $B2$ superlattices // Materials Science Forum, Prague. - 1999. - vols.294-296. - p.215-218.
23. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grahkov E.L. Computer modelling of grain boundaries in Ni_3Al // Computational Materials Science. - 1999. - v.14. - p.146-151.
24. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Grahkov E.L. Atomic structure of coincidence boundaries in ordered alloy Cu_3Au // The 5th IUMRS International Conference on Advanced Materials. - Abstracts 1. - Beijing, 1999. - p. D24.
25. Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Грахов Е.Л. Перестройки специальных границ зерен в упорядоченном сплаве Ni_3Al // Актуальные проблемы материаловедения: Материалы VI международной научно-технической конференции.- Новокузнецк, 1999.- с.41.