

На правах рукописи

Ракитин Роман Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДИФФУЗИИ ПО ГРАНИЦАМ
ЗЕРЕН НАКЛОНА В ГЦК МЕТАЛЛАХ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Барнаул – 2006

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом
университете им. И.И. Ползунова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Старостенков М.Д.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Поляков В.В.,
кандидат физико-математических наук, профессор
Воров Ю.Г.

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

Защита состоится « 3 » июля 2006 г. в 14 час. на заседании диссертационно-
го совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом универси-
тете по адресу: 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государ-
ственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан « 31 » мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



Жданов А.Н.

Издано в авторской редакции.
Подписано в печать 30.05.2006. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура Times.
Печать – ризография. Усл.п.л. 1,63. Тираж 100 экз. Заказ 2006-18

Издательство Алтайского государственного технического университета
им. И.И. Ползунова.
656038 г. Барнаул, пр-т Ленина, 46.
Лицензия на издательскую деятельность ЛР № 020822 от 21.09.98.

Отпечатано на кафедре НГиГ АлтГТУ.

ях деформации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2005. – № 3. – С. 46-50.

11. Аксенов М.С., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. Механизм образования сдвиговых деформаций при одноосной деформации растяжения-сжатия в двумерных металлах / *Физика и образование: Сборник научных статей*, под ред. Голубя П.Д. Барнаул, изд-во БГПУ. – 2005. – С. 87-90.
12. Ракитин Р.Ю., Аксенов М.С., Пучин С.Л., Краснов В.Ю. Использование метода молекулярной динамики для изучения микромеханизмов диффузии / там же. – С. 84-86.
13. Ракитин Р.Ю., Аксенов М.С. Исследование зернограничной диффузии методом молекулярной динамики в Al, Ni, Cu / там же. – С. 90-95.
14. Аксенов М.С., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю., Краснов В.Ю., Старостенков М.Д. Стабильность вакансионных кластеров в ГЦК металлах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2005. – № 4. – С. 24-31.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Большинство металлов используется в виде поликристаллов, неотъемлемой частью структуры которых являются границы зерен. Границы зерен оказывают определяющее влияние на многие физико-механические свойства поликристаллов, такие как пластичность, диффузия, высокотемпературная и структурная ползучести, рекристаллизация, разрушение, плавление и др. Несмотря на большое число исследований границ зерен, в настоящее время остается ряд вопросов, касающихся как структуры границ, так и структурных изменений вблизи них в процессе температурно-силовых воздействий.

Процессы, происходящие с участием границ зерен, непосредственно связаны с их атомной структурой. В настоящее время существует множество моделей, описывающих строение границ зерен, но ни одна из них так и не стала определяющей.

Диффузия по границам зерен, как известно, протекает значительно интенсивнее, чем в объеме зерен. Однако представление о механизмах зернограничной диффузии до настоящего времени остается не полным. Невыясненной является также причина отклонения для диффузии по границам зерен от закона Аррениуса – эта зависимость, как показывают эксперименты, имеет излом в области высоких температур.

Границы зерен оказывают существенное влияние на деформационное поведение поликристаллов. Экспериментально установлено, что при микропластической деформации они являются источниками дислокаций. Модели, объясняющие зарождение дислокаций на межзеренных границах, а также механизмы внутризеренного скольжения и зернограничного проскальзывания, предлагались во многих работах, но до настоящего времени они остаются недостаточно обоснованными.

Решение подобных вопросов с помощью реальных экспериментов в настоящее время весьма затруднительно, поскольку для этого необходимы исследования динамики структуры на атомном уровне. В данном случае наиболее эффективным оказывается применение метода компьютерного моделирования, который позволяет с достаточной точностью в рамках модели учитывать и контролировать параметры исследуемого явления, изучать в динамике процессы, протекающие на атомном уровне с использованием различных наглядных визуализаторов структуры.

Таким образом, представляется актуальным исследование методом компьютерного моделирования структуры границ зерен и характера протекания вблизи них диффузионных процессов.

Цель работы заключается в изучении динамики атомной структуры вблизи границ зерен наклона общего типа в ГЦК металлах в условиях температурно-силовых воздействий методом молекулярной динамики.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые выяснены основные механизмы диффузии по границам зерен наклона общего

типа с осями разориентации [111] и [100] в ГЦК металлах. Обнаружены три основных механизма и выяснен их относительный вклад в зернограничную диффузию. Исследована зависимость интенсивности протекания диффузии от температуры и угла разориентации зерен. Показано, что значительное влияние на вероятность реализации механизмов диффузии по границам зерен оказывает плотность ступенек на зернограничных дислокациях. Дано объяснение причины отклонения от закона Аррениуса для диффузии по границам зерен. Впервые с помощью молекулярной динамики проведены исследования особенностей пластической деформации сжатия и растяжения вблизи границ зерен наклона общего типа при одноосном деформировании. Выявлены основные отличия протекания зернограничного проскальзывания и внутризеренного скольжения в границах с осью разориентации [111] и [100].

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы для развития теории диффузии по границам зерен и процессов с ней связанных, для создания математических моделей зернограничной диффузии, учитывающих вклад обнаруженных в настоящей работе механизмов. Полученные с помощью компьютерного моделирования атомная структура границ зерен и варианты ее перестроек могут применяться для анализа электронно-микроскопических изображений высокого разрешения. Кроме того, результаты молекулярно-динамических исследований могут быть использованы в качестве демонстрационного материала для студентов физических специальностей, на их базе возможно создание работ для лабораторного практикума.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Диффузия по границам зерен наклона в ГЦК металлах осуществляется посредством трех основных механизмов: миграции атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций, циклического механизма вблизи ядер и образования цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой.
2. Плотность ступенек на зернограничных дислокациях оказывает значительное влияние на вероятность реализации механизмов диффузии по границам зерен.
3. Отклонение от закона Аррениуса для диффузии по границам зерен связано с наличием не одного, а трех основных механизмов диффузии, имеющих различную энергию активации.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях:

Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование» Барнаул (1998); «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» Обнинск (2001); ВНКСФ-7, Екатеринбург-Санкт-Петербург (2001); Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование» Барнаул (2001); Международная научно-техническая конференция «КОМПОЗИТ-02» (2002); «Проблемы и перспекти-

8. При высоких значениях одноосной деформации сжатия металлов с границей зерен [111] возможно появление кооперативных вихревых смещений атомов вокруг ядер зернограничных дислокаций, приводящих к согласованной миграции всей границы, в результате чего повышается плотность структуры за счет интенсивного роста одного из зерен.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Starostenkov M.D., Poletaev G.M., Rakitin R.Y. Diffusion mechanism at the grain boundaries in two-dimensional metals // 8-я международная конференция «Физика твердого тела», 23-26 августа, Алматы, Казахстан, 2004. – P. 113-114.
2. Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю., Старостенков М.Д. Диффузия по границам зерен в двумерных металлах // Материалы XLII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 26-29 мая 2004 г. Калуга. – С. 128
3. Poletaev G.M., Rakitin R.Y., Starostenkov M.D. Diffusion mechanism at grain boundaries in two-dimensional metals // Proceeding of Third MIT Conference on Computational Fluid and Solid Mechanics, Cambridge, USA. – 2005. – P. 442-444.
4. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование диффузии по границам зерен в двумерных металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – № 2. – С. 5-8.
5. Аксенов М.С., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю., Старостенков М.Д. Исследование самодиффузии в одноосно деформированных двумерных металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – № 2. – С. 64-67.
6. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – № 2 с.124-129.
7. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С. Старостенков М.Д. Механизмы диффузии по границам зерен в двумерных металлах // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 15. – С. 44-48.
8. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Краснов В.Ю., Ракитин Р.Ю., Аксенов М.С. Молекулярная динамика: основные проблемы моделирования // Труды 9-й междунар. научн.-техн. конференции «Композиты – в народное хозяйство» (Композит – 2005), Барнаул: изд-во АлтГТУ. – 2005. – С. 87-91.
9. Аксенов М.С., Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Локально инициированные упругие волны в ГЦК металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – № 3. – С. 9-13.
10. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Механизмы структурной трансформации вблизи границ зерен в ГЦК металлах в услови-

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При углах разориентации больших 15° - 16° граница, в результате перекрытия полей напряжений дислокаций, представляет собой единую дефектную область, находящуюся в состоянии растяжения, ограниченную с обеих сторон областями сжатия. В этом случае, в результате частичной компенсации полей напряжений дислокаций, вклад в энергию границ зерен отдельных дислокаций с увеличением угла разориентации зерен снижается.
2. Миграция границ зерен наклона осуществляется посредством образования согласованных вихревых смещений атомов в том зерне, в сторону которого мигрирует граница, при этом происходит переползание зернограничных дислокаций.
3. Диффузия по границам зерен наклона в ГЦК металлах осуществляется посредством трех основных механизмов: миграции атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций, циклического механизма вблизи ядер и образования цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой. Вероятность реализации последнего механизма существенно повышается при увеличении угла разориентации зерен.
4. Плотность ступенек на зернограничных дислокациях оказывает значительное влияние на вероятность реализации механизмов диффузии по границам зерен. Цепочки смещенных атомов при реализации всех трех механизмов начинаются и заканчиваются, как правило, на ступеньках дислокаций.
5. В границах наклона [100] при миграции атомов вдоль зернограничных дислокаций происходит образование параллельных цепочек смещенных атомов. При этом вторая цепочка смещенных атомов возникает как результат устранения неоднородностей в ядре вершинной дислокации, вызванных движением первой цепочки. Механизм диффузии, заключающийся в образовании цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой, в границах зерен [100] имеет меньшую вероятность, чем в границах [111].
6. Отклонение от закона Аррениуса для диффузии по границам зерен связано с наличием не одного, а трех основных механизмов диффузии, имеющих различную энергию активации. Положение излома на графике $\ln D$ от T^{-1} зависит от угла разориентации θ . С повышением угла θ излом смещается в сторону низких температур. Это связано с тем, что при росте угла разориентации снижается энергия активации механизма, заключающегося в образовании цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой.
7. При пластической деформации энергия активации зернограничного проскальзывания в границах [100] меньше, чем в границах [111], а энергия активации внутризеренного скольжения больше, что связано с отличием в обоих случаях структуры зернограничных вершинных дислокаций.

вы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповачного производств», Барнаул (2002); 2-ая Русско-Китайская школа-семинар «Фундаментальные проблемы и современные технологии в материаловедении» (FP'MTMS), Барнаул (2002); 13th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA 13), Budapest, Hungary (2003); 8-я международная конференция «Физика твердого тела» Алматы, Казахстан (2004); Advanced Surface Engineering (ASE 2004) And The 2nd International Conference on Surface and Interface and Engineering (SISE 2004) ABSTRACTS, Guangzhou, China (2004); XLII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Калуга (2004); Third MIT Conference on Computational Fluid and Solid Mechanics, Cambridge, USA (2005); Конференция «Физика и образование», Барнаул (2005); 9-й междунар. научн.-техн. конференции «Композиты – в народное хозяйство» (Композит - 2005), Барнаул.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 14 статьях в центральных и зарубежных изданиях и 12 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 202 наименований. Работа изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 57 рисунков.

На всех этапах работы руководство осуществлялось и к.ф.-м.н., докторантом Полетаевым Г.М.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

В первой главе диссертации проводится обзор экспериментальных и теоретических данных о структуре границ зерен и их влиянии на диффузионные процессы и свойства поликристаллов. Анализируются результаты исследований динамики структуры вблизи границ зерен в условиях деформации. Приводится описание существующих экспериментальных методов исследования диффузии и методов компьютерного моделирования в физике конденсированного состояния.

В конце первой главы сделана постановка задачи.

Исследования проводились в двумерных и трехмерных моделях методом молекулярной динамики. Выбор двумерных моделей связан с наглядностью и простотой этих моделей, что позволяет создать предварительные базовые положения относительно механизмов структурных перестроек вблизи границ зерен, прежде чем перейти к более сложным как в плане моделирования, так и в плане визуализации структуры, трехмерным моделям. В настоящей работе для рассмотрения были выбраны типичные ГЦК металлы: Ni, Cu, Al. Это связано с тем, что метод молекулярной динамики более приспособлен для исследования кри-

сталлов с решетками ГЦК и ГПУ. В работе исследовались границы наклона с осями разориентации вдоль [111] и [100]. Такой выбор обусловлен тем, что плоскости границ зерен с малыми индексами (в данном случае {110} и {100}) являются наиболее распространенными в металлах. Рассмотрение границ наклона общего типа, а не смешанного, связано с потребностью выявления основных принципов динамики структуры прежде на относительно структурно простых границах.

Вторая глава посвящена проблеме моделирования бикристалла с границами зерен наклона. В начале главы рассматриваются основные проблемы, возникающие при использовании методов компьютерного моделирования, особенности и недостатки двумерных и трехмерных моделей. Далее проводится обоснование выбора и апробация потенциала межатомного взаимодействия. Дано описание используемой в работе модели, обосновываются допущения сделанные в ней. В завершении второй главы описываются основные визуализаторы и характеристики динамики атомной структуры, используемые в работе.

Для описания межатомных взаимодействий в настоящей работе использовались парные центральные потенциалы Морза:

$$\varphi(r) = D\beta e^{-\alpha r} (\beta e^{-\alpha r} - 2), \quad (1)$$

где α , β , D – параметры потенциала; r – расстояние между атомами.

Параметры потенциала определялись с учетом пяти координационных сфер, из свойств чистых металлов – энергии сублимации, параметра решетки, объемного модуля упругости.

Температура расчетной ячейки задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом полная кинетическая энергия соответствовала заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки равен нулю.

Апробация используемых межатомных потенциалов Морза проводилась для двумерных и трехмерных металлов при сравнении температурного коэффициента линейного расширения, скорости распространения продольных и поперечных упругих волн, энергии миграции вакансий. Полученные значения для трехмерных моделей хорошо согласовались с экспериментальными данными.

Перед проведением основных молекулярно-динамических экспериментов предшествовал этап подготовки исходных структур расчетных блоков, содержащих различные границы зерен. Подготовка включала создание расчетного блока с границей зерна с заданными параметрами, динамическую релаксацию структуры блока с приведением ее в состояние с минимальной энергией и последующее охлаждение.

Граница наклона зерен создавалась в середине расчетного блока путем поворота двух кристаллов (двух половин блока) на углы разориентации θ и β вокруг осей [111] или [100] для трехмерной модели, для двумерной – только вокруг оси, соответствующей направлению [111] ГЦК решетки. Угол β характеризовал ориентацию одного из зерен относительно границы, θ – угол разориентации зерен (рис. 1). Вследствие того, что основное влияние на свойства кристаллов с

В некоторых случаях при высокой одноосной деформации сжатия металлов с границей зерен [111] наблюдалось появление кооперативных вихревых смещений атомов вокруг ядер зернограницных дислокаций, приводящих к согласованной миграции всей границы (рис. 14). Вихревые смещения вокруг ядер всех дислокаций имели одинаковые направления. По всей видимости, бикристалл в этом случае стремится повысить плотность структуры за счет интенсивного роста одного из зерен.

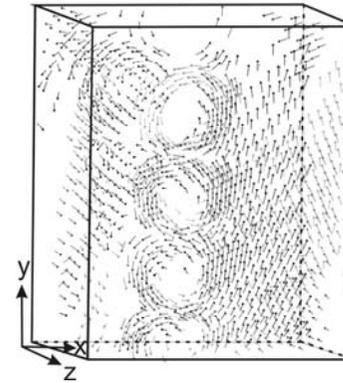


Рис. 14. Вихревые смещения вокруг ядер зернограницных дислокаций в Cu с границей зерна [111] $\theta=16^\circ$ при одноосной деформации сжатия $\varepsilon_z = -8\%$. Смещения атомов увеличены в 2 раза. Смещения меньше 1 Å не изображены.

При высоких значениях деформации растяжения в границах [111] и [100] внутриверенное скольжение и зернограницное проскальзывание были менее выражены на фоне разрушения кристаллической структуры вблизи межзеренной границы с образованием аморфной области. Избыток свободного объема, возникающий при растяжении, накапливался в такой области. Наиболее интенсивно диффузия протекала внутри нее. При охлаждении расчетного блока атомы, находящиеся в аморфной области, оседали на ее границах, что приводило к образованию поры (рис. 15).

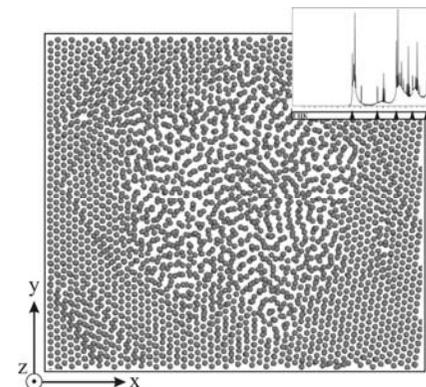


Рис. 15. Образование аморфной области при растяжении в границах наклона [111] $\varepsilon_x = 15\%$. На графике показано радиальное распределение для всего расчетного блока.

ление вдоль плотноупакованных плоскостей. Появление таких смещений было обусловлено миграцией или расщеплением зернограничных дислокаций.

На рис. 12 представлен пример расщепления зернограничных вершинных дислокаций в Al с границей наклона $[100]$ $\theta=7^\circ$ в сечении (100) , перпендикулярном границе.

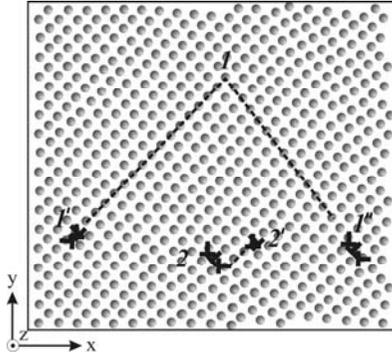


Рис. 12. Расщепление вершинных зернограничных дислокаций в Al с границей зерен $[100]$ $\theta=7^\circ$ при деформации $\epsilon_z=10\%$. Начальные положения дислокаций отмечены цифрами 1 и 2, конечные $1'$, $1''$ и $2'$. Плоскости скольжения отмечены пунктирными линиями.

Реализация ЗГП в границах $[100]$ осуществлялась при меньшей величине деформации, чем в границах $[111]$, а реализация ВЗС, наоборот при большей, что связано с различной подвижностью зернограничных дислокаций в обоих случаях.

При больших значениях пластической деформации ($|\epsilon| \approx 8-10\%$, в зависимости от границы зерен) сжатия (для границ $[111]$ и $[100]$) и растяжении (для границ $[111]$) происходило интенсивное испускание с границы зерна комплекса дислокаций, что приводило к исчезновению первоначальной границы и образованию структуры, состоящей из множества разориентированных относительно друг друга кристаллических кластеров, смещенных относительно друг друга вдоль плотноупакованных плоскостей. Размер кластеров зависел от величины приложенного напряжения (рис. 13).

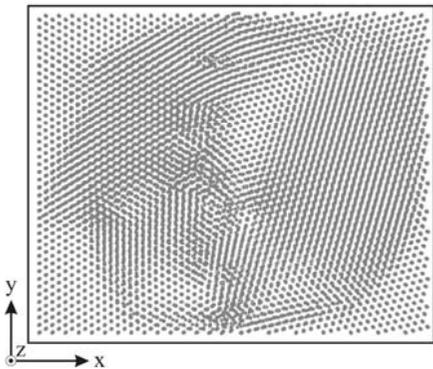


Рис. 13. Кластерная структура в Cu с границей наклона $[111]$ $\theta=16^\circ$ образовавшаяся при одноосной деформации $\epsilon_x=-8\%$ после динамического эксперимента в течении 200 нс. Показана проекция XY.

границами наклона оказывает изменение угла θ и в меньшей степени значение угла β , угол ориентации границы зерна β в исследованиях принимался равным нулю.

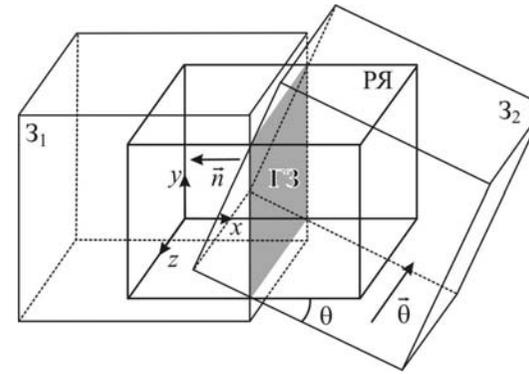


Рис. 1. Схема построения трехмерной расчетной ячейки с границей зерен наклона. Z_1 и Z_2 – зерна, РЯ – расчетная ячейка, ГЗ – граница зерен, $\vec{\theta}$ – вектор разориентации зерен, \vec{n} – единичный вектор нормали ГЗ.

Получающийся расчетный блок обрезался по краям таким образом, чтобы он приобрел форму параллелепипеда, как показано на рис. 1, и не содержал по краям пустот. Атомы, находящиеся за границей этого параллелепипеда, удалялись. Затем удалялись атомы, находящиеся за линией межзеренной границы в области другого зерна.

После этого проводилась динамическая релаксация структуры и последующее охлаждение, в ходе которой бикристалл переходил в равновесное состояние.

Количество атомов в двумерных расчетных блоках составляло от 5000 до 10000 атомов, в трехмерных – от 20000 до 50000. В настоящей работе была введена декартова система координат (рис. 1): ось X была направлена перпендикулярно плоскости межзеренной границы вглубь зерна; ось Y – вдоль границы зерна и перпендикулярно оси наклона; ось Z – вдоль оси наклона.

Продолжительность основных экспериментов составляла от 100 до 200 пс в зависимости от изучаемой проблемы. В двумерных моделях на границы расчетного блока (оси X и Y) налагались жесткие граничные условия. В трехмерных моделях вдоль осей X и Y также были наложены жесткие условия, а вдоль Z – периодические.

После проведения молекулярно-динамического эксперимента рассчитывались коэффициенты диффузии по межзеренной границе вдоль направлений X, Y и Z. Для этого определялись коэффициенты диффузии для небольших ячеек, размером $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}$ по формулам:

$$D_{xy} = \frac{1}{2t N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (x_{oi} - x_i)^2; \quad D_{yj} = \frac{1}{2t N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (y_{oi} - y_i)^2; \quad D_{zj} = \frac{1}{2t N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (z_{oi} - z_i)^2, \quad (2)$$

где D_{xy} , D_{yj} , D_{zj} – коэффициенты диффузии вдоль осей X, Y и Z в j-ой ячейке; N_j – число атомов в j-ой ячейке; x_{oi} , y_{oi} и z_{oi} – координаты начального положения i-го атома; x_i , y_i и z_i – координаты i-го атома в момент времени t. Положение ячейки, для которой находились коэффициенты диффузии, изменялось на 1 \AA вдоль X

(перпендикулярно плоскости межзеренной границы) при постоянстве двух других координат. После этого изменялась одна из координат Y или Z ячейки на 1 \AA , и снова варьировалась координата X ячейки. Таким образом, в рассмотрение входил весь расчетный блок. При каждом варьировании координаты X ячейки отыскивались максимальные значения коэффициентов диффузии D_{xj} , D_{yj} и D_{zj} . Затем определялись средние арифметические этих значений D_x , D_y , D_z для всех «пробежек» вдоль X . Эти средние значения максимальных коэффициентов диффузии считались соответствующими диффузии по границе зерен.

Третья глава диссертации посвящена исследованию структуры границ зерен наклона с осями разориентации $[111]$ и $[100]$ в ГЦК металлах. Рассматриваются структурные перестройки в области границ зерен в процессе низкотемпературной релаксации при сопряжении зерен. Проводится анализ распределения локальных напряжений вблизи границ, выявляются особенности строения границ в зависимости от направления оси разориентации и угла наклона зерен, рассчитывается энергия границ.

После создания расчетных блоков, содержащих границы зерен, и динамической релаксации были проведены исследования структуры границ. Для графического отображения структуры использовались визуализаторы потенциальной энергии и локальных напряжений. Для этого атомы окрашивались в различные оттенки серого цвета в соответствии с модулем изменения энергии связи по сравнению с энергией связи в идеальном кристалле. Атомы, отклонение энергии которых от энергии связи в идеальном кристалле составляло менее $0,5 \%$, обычно не изображались. Атомы, находящиеся в состоянии растяжения, показывались квадратами, в сжатии – кружками.

На рис.2 (а) показано положение дислокаций в границе наклона $[111]$ $\theta=7^\circ$ и ориентация возможных плоскостей скольжения. Для данного типа границ дислокации объединяются попарно и представляют собой вершинные дислокации. При увеличении угла разориентации θ плотность дислокаций монотонно возрастала.

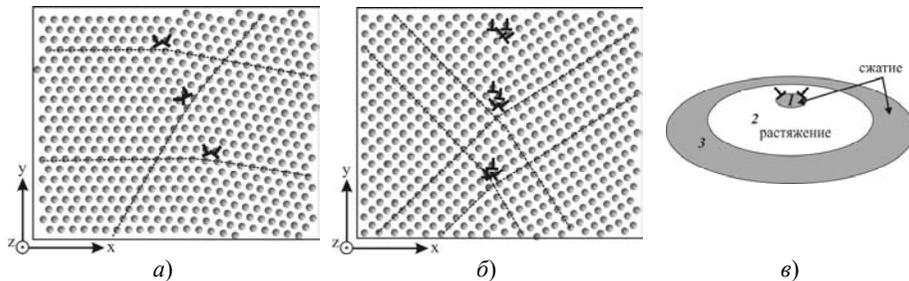


Рис. 2. Вершинные дислокации в границе зерен наклона $[111]$ при $\theta=7^\circ$ (а) и $[100]$ при $\theta=12^\circ$ (б) (пунктирными линиями показаны плоскости скольжения) и схема распределения локальных напряжений вблизи вершинной дислокации (в) в сечении XY (111).

Распределение локальных напряжений вблизи вершинной дислокации схематически показано на рис.2 (в). Как видно из рисунка, вблизи вершинных дис-

наклона $[111]$ наблюдалось в основном вдоль зернограницных дислокаций (рис. 10 (а)), а в металлах с границей наклона $[100]$ в направлении перпендикулярном ядрам дислокаций (рис. 10 (б)). При этом в кристаллах с границами наклона $[100]$ интенсивность ЗГП была существенно меньше, чем в границах наклона $[111]$.

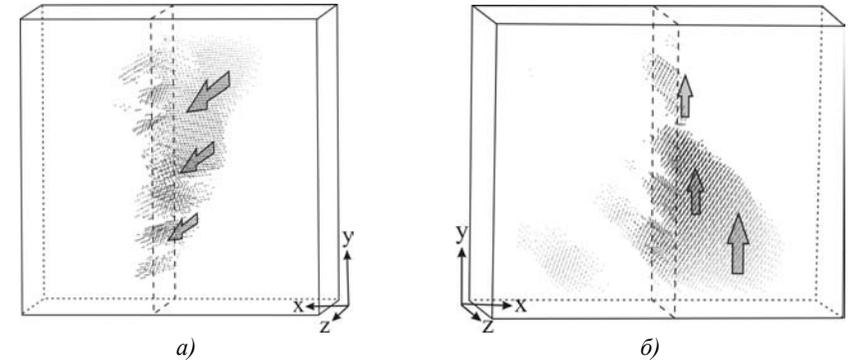


Рис. 10. Смещения атомов при ЗГП в Ni с границей $[111]$ $\theta=16^\circ$ при деформации вдоль X $\epsilon_x=5 \%$ (а) (в масштабе 1:1) и в Cu с границей $[100]$ $\theta=12^\circ$ при деформации вдоль X $\epsilon_x=6 \%$ (а) (увеличенные в 2 раза). Пунктирным контуром отмечено положение границы зерен.

При более высоких напряжениях ЗГП наблюдалось совместно с ВЗС. На рис. 11 изображен случай совместного протекания ЗГП и ВЗС. ВЗС происходили в плотноупакованных плоскостях (выделены серым цветом), атомные смещения в каждом ВЗС были направлены к межзеренной границе (черные стрелки). Смещения атомов при ЗГП возникали вблизи границы зерен и имели для границ $[111]$ направление вдоль зернограницных дислокаций (большая стрелка).

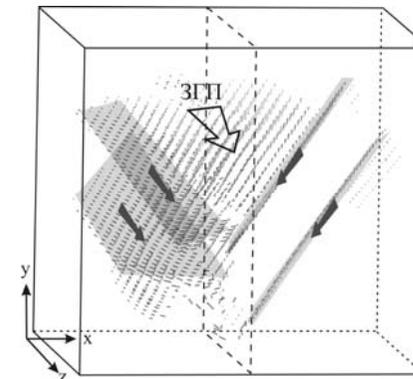


Рис. 11. Направления смещений атомов при совместном протекании ВЗС (черные стрелки) и ЗГП (большая стрелка) в Ni с границей зерен $[111]$ $\theta=24^\circ$ при деформации вдоль оси Y $\epsilon_y = -8 \%$. Плоскости скольжения при ВЗС выделены серым цветом. Пунктирным контуром отмечено положение границы зерен.

Коллективные смещения атомов, характерные для пластической деформации, начинались, как правило, на зернограницных дислокациях и имели направ-

с ростом θ . Вследствие этого точка излома смещалась в сторону низких температур при увеличении θ .

Значения энергии активации диффузии для двух температурных диапазонов в Ni, Al и Cu с границами [111] и [100] $\theta=16^\circ$ приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Энергия активации диффузии для двух температурных диапазонов в Ni, Al и Cu с границами наклона [111] и [100] $\theta=16^\circ$.

Металл	Энергия активации диффузии, эВ			
	[111]		[100]	
	$T > 0,7 \cdot T_{пл}$	$T < 0,7 \cdot T_{пл}$	$T > 0,8 \cdot T_{пл}$	$T < 0,8 \cdot T_{пл}$
Ni	1,44	0,43	1,26	0,32
Al	0,57	0,17	0,38	0,23
Cu	0,7	0,23	0,56	0,28

Пятая глава посвящена исследованию методом молекулярной динамики границ зерен наклона [111] и [100] в ГЦК металлах Ni, Cu, Al в условиях одноосной деформации. В первой части главы рассмотрены механизмы диффузии и структурные перестройки вблизи границ зерен в зависимости от величины деформации. Во второй части главы анализируются количественные характеристики диффузии в исследуемых металлах при различных углах разориентации и величинах деформации.

Одноосная деформация в модели задавалась путем изменения соответствующих межатомных расстояний в стартовой конфигурации расчетного блока. В работе рассматривались деформации вдоль осей X, Y и Z. Температура во всех экспериментах задавалась равной $0,6 \cdot T_{пл}$.

При упругой деформации металлов с границами зерен наклона [111] и [100] наблюдалось увеличение интенсивности диффузии при растяжении и уменьшение при сжатии. Диффузия протекала преимущественно вблизи границ зерен посредством трех основных механизмов описанных выше. Значения деформации, при которых начинались пластические сдвиги, для границ [111] зависели от угла разориентации зерен (а, следовательно, и от плотности зернограничных дислокаций) и от направления деформации. Для пластической деформации характерным являлось резкое увеличение интенсивности протекания трех механизмов диффузии рассмотренных выше, и появление механизмов, связанных с коллективным смещением большого числа атомов. Как было выяснено с помощью визуализаторов атомных смещений, причиной таких коллективных смещений являлись внутризеренное скольжение (ВЗС) и зернограничное проскальзывание (ЗГП).

Пластическая деформация на начальной стадии проявлялась как зернограничное проскальзывание. ЗГП в исследуемых структурах при малых деформациях (близких к значениям упругой деформации) представляло собой смещение части одного из зерен вдоль плоскости межзеренной границы. Величина смещающихся областей зависела от приложенных напряжений и граничных условий расчетного блока. Направление смещений атомов при ЗГП в металлах с границей

локаций наблюдается чередование областей сжатия и растяжения. При этом зона сжатия 1 оказывается небольшой по объему и сосредоточена преимущественно вблизи ядра дислокации. Под зоной сжатия расположена зона растяжения 2, вытянутая вдоль одной из плоскостей скольжения дислокаций, по размеру равная 2-3 радиусам первой координационной сферы. Зона растяжения 2 окаймлена небольшой прослойкой области сжатия 3.

Для границ [100] характерен более сложный вид вершинных дислокаций (рис. 2 (б)). Вершинные дислокации, в случае небольших углов разориентации, состоят, как минимум, из трех частичных дислокаций. С повышением угла разориентации, число частичных дислокаций, входящих в вершинную дислокацию увеличивается и становится равным четырем. Такие вершинные дислокации оказались устойчивыми к внешним воздействиям.

На рис. 3 изображены картины локальных напряжений для границ наклона [111] при трех различных углах разориентации. В случае малых углов θ (рис. 3 (а)). Между соседними вершинными дислокациями наблюдались недеформированные области. При увеличении θ происходило постепенное перекрытие полей напряжений дислокаций (рис. 3 (б)). При этом поля напряжений отдельных дислокаций, вследствие взаимной компенсации, уменьшались. Для углов θ больше $15-16^\circ$ (рис. 3 (в)) перекрытие полей напряжений дислокаций наблюдалось не только для областей сжатия, но и для областей растяжения. Как видно, области сжатия между дислокациями практически исчезли, в то время как области растяжения слились. Вследствие этого границы зерен при $\theta > 15-16^\circ$ представляли собой деформированную прослойку, находящуюся в состоянии растяжения, окруженную с обеих сторон областями сжатия.

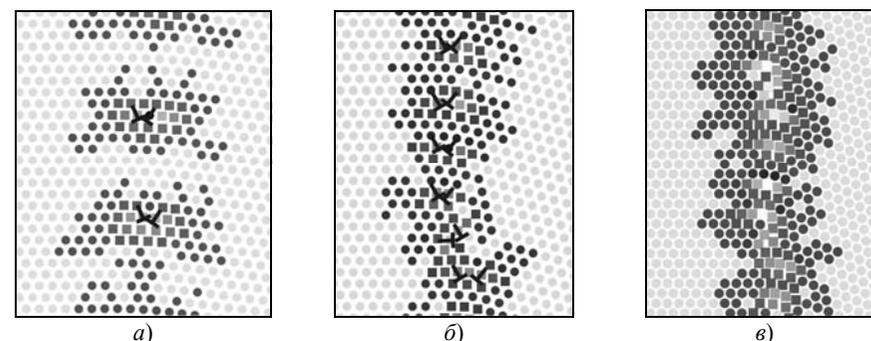


Рис. 3. Картина распределения локальных напряжений в Al с границей наклона [111] $\theta=7^\circ$ (а), $\theta=12^\circ$ (б) и $\theta=22^\circ$ (в) в сечении плоскостью (111), перпендикулярных границе зерен. Светло-серым цветом показаны атомы, отклонение энергии которых от энергии связи в идеальном кристалле составляло менее 0,5%. Атомы, находящиеся в состоянии растяжения, показаны квадратами, кружками - области сжатия.

Характер распределения локальных напряжений в границах [100] в зависимости от угла разориентации θ в целом оказался аналогичен распределению напряжений для границ [111].

Критерием перехода от малоугловых к большеугловым границам, в настоящей работе было принято считать исчезновение деформированной прослойки сжатия между дислокациями, что приводит к образованию границы зерен с трудно выделяемой структурой зернограницных дислокаций. То есть, границы наклона [111] и [100] с углами разориентации $\theta < 16^\circ$ считались малоугловыми, при $\theta \geq 16^\circ$ - большеугловыми.

Вероятность возникновения механизмов диффузии, как было выяснено, во многом обуславливается наличием ступенек на дислокациях. На рис. 4 показано положение дислокаций в металлах с малоугловыми границами наклона [111] (а) и [100] (б). Плотность ступенек на дислокациях в границах [100] выше. Расстояние между ступеньками в границах [111] неодинаково и определяется кристаллографической упаковкой таких границ. В результате термоактивации структура зернограницных дислокаций изменялась. Для ядер дислокаций наблюдались перестройки их структуры и размытие областей напряжений вблизи ядер при увеличении температуры.

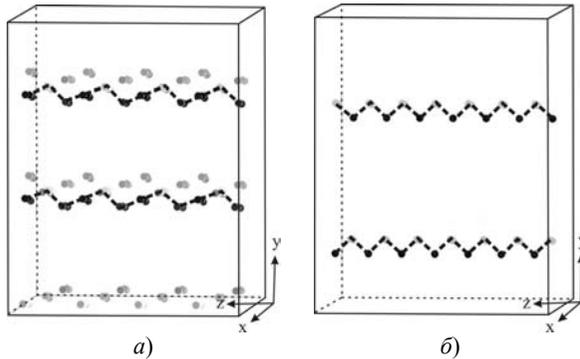


Рис. 4. Ступеньки на зернограницных дислокациях в границах [111] (а) и [100] (б). Положение ядер дислокаций показано пунктирной линией. Показаны только те атомы, значению потенциальной энергии которых близко к максимальному.

В настоящей работе были найдены зависимости энергии границ наклона [111] и [100] от угла разориентации θ . После проведения динамической релаксации структуры и охлаждения рассчитывалась энергия границы зерен, приходящаяся на единицу длины (для двумерной модели) или на единицу площади (для трехмерной модели):

$$E_{z3} = \frac{U_{z3} - U_o}{S_{z3}}, \quad (3)$$

где U_{z3} – энергия кристалла с границей зерен; U_o – энергия идеального кристалла содержащего столько же атомов, что и данный; S_{z3} – площадь границы зерен.

На рис. 5 (а) показаны графики зависимости энергии границ зерен от угла разориентации θ в границах [111] для трех рассматриваемых металлов Ni, Al, Cu. Как видно на графиках, в интервале углов от 3° до 16° энергия возрастает с увеличением угла разориентации по закону близкому к линейному, что свидетельствует в пользу дислокационного строения малоугловых границ зерен. В интервале от 17° до 28° энергия границ зерен изменяется с ростом θ менее интенсивно.

диффузии вдоль Y оказались близки со значениями коэффициентов диффузии вдоль Z.

Графики зависимости $\ln D_z$ от T^{-1} для границ зерен наклона [111] и [100] в Cu с различными углами разориентации представлены на рис. 9. Как видно из рисунков, графики имеют излом. Положение точки излома зависело от величины θ и составляло примерно $0,7 \cdot T_{nl}$ при $\theta = 16^\circ$.

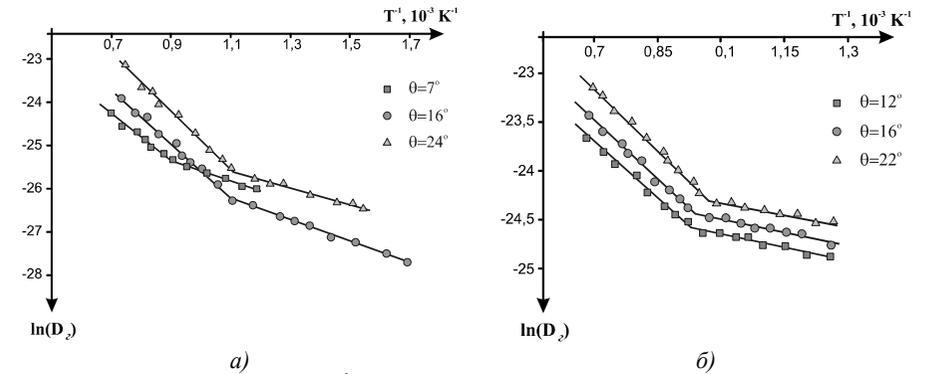


Рис. 9. Зависимость $\ln D_z$ от T^{-1} при трех различных углах разориентации зерен в Cu с границей [111] (а) и [100] (б).

Наличие излома на зависимостях можно объяснить тем, что коэффициент диффузии математически представляется как сумма классических уравнений Аррениуса, соответствующих отдельным механизмам. Из графиков можно определить энергию активации зернограницной диффузии на двух интервалах температуры для разных углов разориентации зерен θ в Cu. Рассчитанные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Энергия активации диффузии для двух температурных диапазонов в Cu с границами зерен наклона [111] и [100] для трех различных углах разориентации.

[111]			[100]		
θ	Энергия активации диффузии, эВ		θ	Энергия активации диффузии, эВ	
	$T > 0,7 \cdot T_{nl}$	$T < 0,7 \cdot T_{nl}$		$T > 0,8 \cdot T_{nl}$	$T < 0,8 \cdot T_{nl}$
7°	0,63	0,21	12°	0,62	0,25
14°	0,65	0,19	14°	0,59	0,24
24°	0,61	0,23	22°	0,55	0,27

Для границ зерен [111] и [100] при $T < (0,7 \div 0,8) \cdot T_{nl}$ основным механизмом диффузии являлась миграция атомов вдоль ядер дислокаций. При $T > (0,7 \div 0,8) \cdot T_{nl}$ вдоль осей X и Y значительным становился вклад в диффузию циклических механизмов и механизма миграции атомов между соседними дислокациями. Как показали исследования, температура, при которой начинали вносить существенный вклад механизмы (2) и (3), зависела от угла разориентации θ . В основном это было связано с увеличением интенсивности диффузии между дислокациями

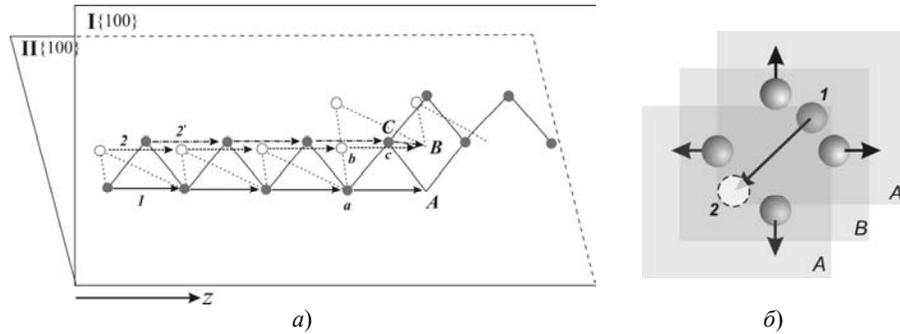


Рис. 8. а) Схема образования цепочек смещенных атомов вдоль дислокаций в границах [100]. Атомы, находящиеся в I экстраплоскости частичной дислокации, показаны черными кружками, во II – светлыми; б) схема смещения атома в направлении $\langle 100 \rangle$.

Циклические механизмы по границам [100] (2) возникали при повышенных температурах (порядка $0,7 \cdot T_{nl}$) и обычно являлись следствием механизмов (1) или (3).

Вероятность инициации механизма, заключающегося в образовании цепочки смещенных атомов от одной дислокации к соседней дислокации (3), была тем выше, чем больше были угол разориентации зерен и температура проведения эксперимента. По сравнению с границами [111] в границах [100] данный механизм реализовывался значительно реже при прочих равных условиях.

Используя подход, описанный во второй главе, для границ зерен [111] были получены значения коэффициентов зернограничной диффузии вдоль осей X, Y, Z (таблица 1). Для всех рассмотренных температур и углов разориентации зерен наиболее интенсивно диффузия протекала вдоль оси Z, т.е. вдоль ядер дислокаций. Диффузия в направлении оси Y, т.е. между ядрами дислокаций, протекала менее интенсивно. Наименее интенсивно диффузия протекала в направлении оси X (диффузия с границы вглубь зерна).

Таблица 1.

Значения средних коэффициентов диффузии по границе зерен D_z и вдоль X, Y и Z для Ni, Cu, Al с границами зерен наклона [111] и $\theta=16^\circ$ при трех различных температурах.

Металл	$D_z (D_x, D_y, D_z), 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$		
	$0,8 \cdot T_{nl}$	$0,6 \cdot T_{nl}$	$0,4 \cdot T_{nl}$
Ni	20,22(13,71-18,73-28,22)	1,32(0,92-1,29-1,74)	0,25(0,17-0,28-0,31)
Al	12,98(10,87-10,34-17,44)	1,19(0,9-1,32-1,35)	0,24(0,19-0,25-0,27)
Cu	19,36(14,88-18,63-24,56)	3,73(2,57-3,13-5,51)	0,26(0,17-0,24-0,36)

Как показали исследования, интенсивность диффузии зависит от угла разориентации θ . Рост интенсивности диффузии при увеличении угла θ наблюдался по всем направлениям для всех исследуемых температур. Возрастание коэффициентов диффузии с увеличением θ было связано с увеличением плотности зернограничных дислокаций. Для большеугловых границ значения коэффициентов

Зависимости энергии границы зерен [100] в зависимости от угла θ (рис. 5 (б)), в целом, аналогичны зависимостям, полученным для границ [111]. При этом границы [100] оказались энергетически менее выгодны. Следует также отметить, что для рассмотренных границ специальных углов не наблюдается.

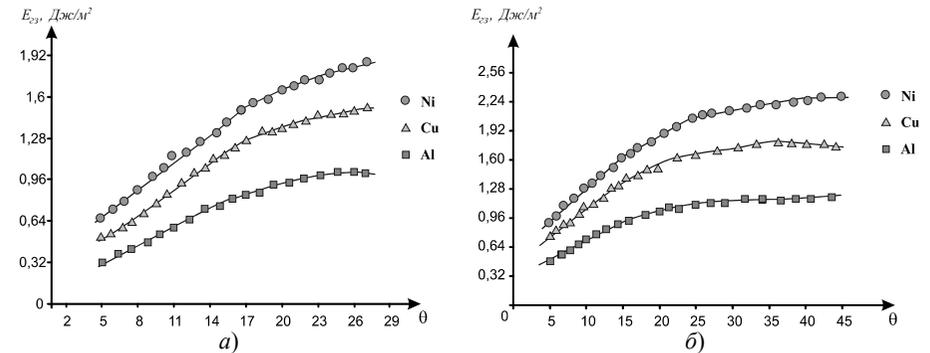


Рис. 5. Зависимость энергии границ зерен $E_{гз}$ от угла разориентации θ для Ni, Al, Cu с границами [111] (а) и [100] (б).

В четвертой главе приводятся результаты исследования основных механизмов диффузии по границам зерен наклона. В первой части главы проводится анализ атомных перестроек в двумерных и трехмерных структурах с границами наклона в процессе диффузии. Выявляются основные механизмы зернограничной диффузии и вероятность их реализации в зависимости от оси разориентации и угла наклона зерен. Во второй части главы проводится анализ зависимостей коэффициентов диффузии в различных направлениях по границам зерен от температуры, оси разориентации и угла наклона зерен.

Для выяснения механизмов диффузии проводились продолжительные молекулярно-динамические эксперименты при различных температурах и углах разориентации зерен, в завершении которых с помощью визуализаторов атомных смещений и распределения потенциальной энергии исследовались закономерности миграции атомов.

В ходе молекулярно-динамических экспериментов наблюдалась миграция межзеренных границ с осями разориентации вдоль [111] и [100]. Вероятность возникновения миграции границы зерен, как было выяснено, определяется преимущественно энергией активации не скольжения дислокаций, а образования вихревых коллективных смещений атомов, в результате которых происходит переползание дислокаций. На рис. 6 (а) и (б), можно выделить большие группы атомов, смещающихся вместе (показаны стрелками), причем в результате данных смещений происходила миграция границ зерен. Коллективные смещения распространялись в одном из зерен, подстраивая его под структуру другого.

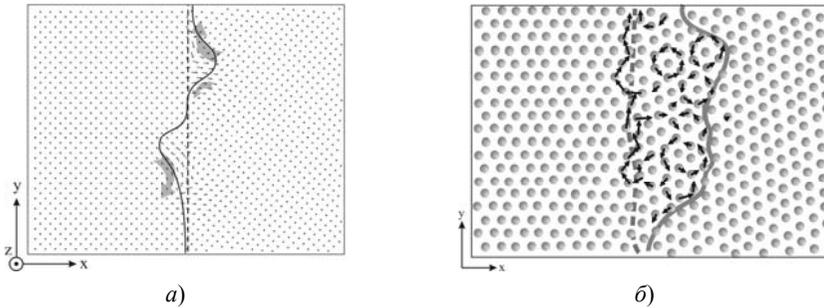


Рис. 6. Механизм миграции границы зерен в сечении XY (100) Cu с границами наклона [100] при $\theta=5^\circ$ (а) (направление коллективных смещений показано большими стрелками) и двумерном Al $\theta=16^\circ$ (б) после эксперимента в течении 100 нс. Атомные смещения показаны отрезками в масштабе 1:1. Начальное положение границы зерна отмечено серой прерывистой линией, после эксперимента - сплошной.

В работе было выделено три основных механизма зернограницной диффузии в трехмерных металлах с границами зерен наклона [111] и [100] (рис. 7):

- миграция атомов вдоль ядер зернограницных дислокаций (1),
- циклический механизм вблизи ядер (2),
- образование цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой (3).

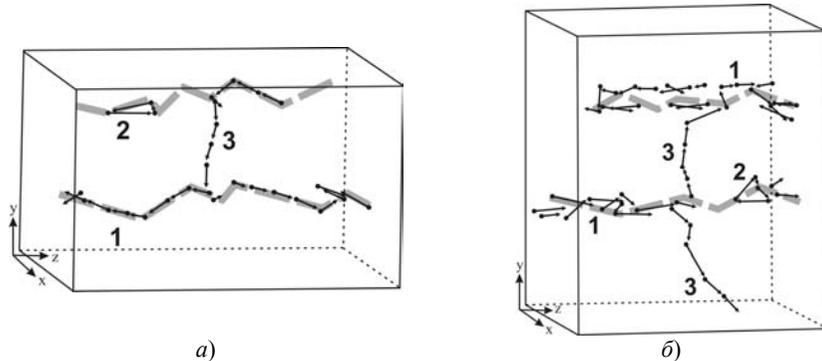


Рис. 7. Механизмы диффузии по границам зерен наклона [111] (а) и [100] (б): 1) миграция атомов вдоль ядра зернограницной дислокации; 2) циклический механизм вблизи ядра дислокации; 3) образование цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой. Жирной серой линией показано положение ядер дислокаций.

Как показали молекулярно-динамические исследования, диффузия по границам зерен наклона представляет собой комбинацию из этих трех основных механизмов. Атомы в механизмах, как правило, смещались в плотноупакованных направлениях. Характер протекания механизмов зависел от типа границ.

Механизм миграции атомов вдоль ядер дислокаций («трубочный» механизм) (1) обычно возникал уже при малых температурах и продолжительности эксперимента. В данном случае образовывалась цепочка смещенных атомов вдоль ядра дислокации. При этом элементарный акт заключался в последовательном смещении атомов от одной ступеньки дислокации к другой. «Трубочный» механизм наблюдался при всех углах разориентации и в наибольшем диапазоне температур, являясь среди прочих наиболее вероятным.

Циклический механизм (2) практически всегда инициировался вблизи ядер дислокаций. Зачастую данный механизм являлся следствием описанного выше механизма (1). Число смещенных атомов в циклическом механизме составляло от трех до нескольких десятков. При увеличении температуры увеличивалась вероятность появления циклических механизмов, включающих большее число атомов. Циклический механизм наблюдался при всех углах разориентации θ , но при достаточно высоких температурах (как правило, больше $0,6-0,7 \cdot T_{пл}$).

Механизм диффузии, заключающийся в миграции атомов от одной дислокации к другой (3), наблюдался при высоких температурах и больших углах разориентации, то есть плотности дислокаций. В простейшем случае данный механизм представлял собой цепочку смещенных атомов от ступеньки одной дислокации к ступеньке другой. Вероятность реализации этого механизма увеличивалась при увеличении θ и температуры.

Характер протекания механизмов (1), (2), (3) по границам [100], в связи с особенностями структуры, имел отличие по сравнению с границами [111]. Примеры механизмов показаны на рис. 7 (б).

Механизм миграции атомов вдоль дислокации в границах [100] состоял, как правило, сразу из двух параллельных цепочек смещенных атомов, начинающихся и заканчивающихся на ступеньках дислокаций. Для объяснения возникновения параллельных цепочек на рис. 8 (а) приведена схема. На схеме показаны атомы, находящиеся на краю полуплоскостей частичных дислокаций и связанные с ними ступеньки. На рисунке изображены две экстраплоскости частичных дислокаций I и II. Атом *a* вследствие тепловых колебаний смещается в направлении I и достраивает ступеньку дислокации в плоскости I в точке A. В свою очередь в плоскости II смещается атом *b* в направлении 2 и достраивает эту же ступеньку, смещаясь в узел B. То есть, ступенька достраивается одновременно в двух экстраплоскостях частичных дислокаций. Образование второй, достраивающей, цепочки возможно также в I плоскости, если атом *c* смещается в точку B по траектории 2'. Первая цепочка смещенных атомов, вызванная тепловыми колебаниями, разрушает структуру дислокации и тем самым повышает энергию дефекта. Вторая цепочка смещающихся атомов достраивает возникшие структурные несовершенства дислокации, вызванные первой цепочкой, что способствует понижению энергии дефекта.

Диффузионные скачки атомов при реализации данного механизма наблюдались вдоль плоскости границы в направлениях $\langle 100 \rangle$ через одну плоскость $\{100\}$. Схема такого перехода показана на рис. 8 (б). При этом, как видно, атом смещался на расстояние, равное параметру решетки.