

На правах рукописи

ХОЛОДОВА НАТАЛЬЯ БОРИСОВНА

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ
РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ДВУМЕРНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА
 Ni_3Al

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Барнаул - 2007

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

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, Демьянов Б.Ф.
кандидат физико-математических наук,
доцент, Рудер Д.Д.

Ведущая организация: Томский государственный архитектурно-
строительный университет

Защита состоится "___"_____ 200 г. в _____ час. на заседании
диссертационного совета Д212.004.04 при Алтайском государственном
техническом университете по адресу: 656049, г. Барнаул, пр. Ленина,
46.

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

Автореферат разослан "___"_____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук, доцент

Романенко В.В.

Труды Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство», ноябрь 2005. – Барнаул, 2005. - С. 100-105.

27. Старостенков М.Д. Пары Френкеля, условия их стабильности, их роль в диффузионных процессах на примере двумерного кристалла чистого никеля / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко // Труды Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство». – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. - С. 123-129.

28. Попова Г.В. Исследование стабильности межфазных границ в двумерных металлических композитах Ni-Al / Г.В. Попова, М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова // Труды Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство», ноябрь 2005. - Барнаул, 2005. - С. 108-114.

29. Старостенков М.Д., Холодова Н.Б., Кондратенко М.Б. Пары Френкеля и их роль в процессе разупорядочения сплава Ni₃Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2006. - № 2. – С. 117-122.

30. Starostenkov M.D. Point Defects and Their Influence on Thermoactivated Disordering Process of Ni₃Al Intermetallide / Mikhail D. Starostenkov, Gennady M. Poletaev, Natalia B. Cholodova // MMM Third International Conference. Multiscale Materials Modeling. - Freiburg, Germany, 2006. - С.792-795.

31. Старостенков М.Д. Точечные дефекты и их влияние на термоактивируемый процесс разупорядочения интерметаллида Ni₃Al / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, Л.М. Кобзарь // Тезисы докладов Международной конференции MESOMECH'2006 Физическая мезомеханика, компьютерное конструирование и разработка новых материалов, 19-22 сентября 2006 г. - Томск, Россия, 2006. - С. 182-183.

32. Старостенков М.Д. Собственные межузельные атомы и их роль в разупорядочении интерметаллида Ni₃Al / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, Е.А. Дудник, Д.В. Синяев // Материалы 9-ой международной научной конференции «Физика твердого тела». - Караганда, 2006. - С. 136-137.

33. Starostenkov M.D. Point defects and their influence on thermoactivated disordering process of Ni₃Al intermetallic / M.D. Starostenkov, N.B. Cholodova, G.M. Poletaev // Book of Abstracts of 2006 E-MRS Fall Meeting. - Warsaw (Poland), 2006. H-1. - P. 185.

материалов 8-ой Международной конференции «Физика твердого тела». - Алматы: Изд-во ИЯФ НЯЦ РК, 2004. – С.161-162.

18. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Холодова Н.Б., Полетаев Г.М. Методы описания межатомных, межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах // Ползуновский альманах. - 2004. - №4. - С. 72-78.

19. Старостенков М.Д. Методы описания межатомных, межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах / М.Д. Старостенков, М.Б. Кондратенко, Н.Б. Холодова, Г.М. Полетаев // Сборник тезисов VI международной научно-практической конференции «Проблемы развития литейного, сварочного и кузнечно-штампового производства». - Барнаул, 2004. - С. 72.

20. Starostenkov M.D. The research of the mechanism of non-vacational disordering in a two-dimensional alloy of Ni₃Al intermetallide / M.D. Starostenkov, M.B. Kondratenko, N.B. Cholodova, G.M. Poletaev // Book of Abstracts of European Material Research Society (E-MRS 2004). Spring Meeting. - Strasbourg, France, 2004. - H-III.03. - P. 3.

21. Starostenkov M.B. The disordering mechanisms of alloys with L1₂ superstructure, subjected to impulsive heating / M.B. Starostenkov, N.B. Cholodova, M.B. Kondratenko, M.K. Skakov, I.A. Dyomina // Book of Abstracts Helsinki University of Technology, POBox 1100, 02015, Espoo, Finland Cosires 2004. – Helsinki, 2004. - P.73.

22. Starostenkov M.D. The research of a microstructure evolution in two-dimensional crystals Cu₃Au and Ni₃Al during phase transition order –disorder / M.D. Starostenkov, N.B. Cholodova, I.A. Dyomina // TMS 2005 134th Annual Meeting & Exhibition Moscone West Convention Center. - San Francisco, CA-2005. - P.69.

23. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б. Роль динамических пар Френкеля в термоактивируемых процессах разупорядочения интерметаллических фаз // Ползуновский вестник. - 2005. - №2. - С. 79-84.

24. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б., Старостенков Д.М., Денисова Н.Ф. Исследование процессов рекристаллизации в двумерном кристалле Ni₃Al // Ползуновский вестник. - 2005. - №2. - С. 29-35.

25. Компьютерный эксперимент: его место, методы, проблемы, некоторые достижения в физике твердого тела / Старостенков М.Д., Денисова Н.Ф., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б., Попова Г.В. // Вестник карагандинского университета. Сер. Физика. Караганда: Изд-во КарГУ им. Е.А.Букетова, 2005. - Т.40, №4. - С. 101-113.

26. Денисова Н.Ф. Исследование формирования и стабильности зародышей новых фаз в реакциях, соответствующих СВС-синтезу в системе Ni-Al / Н.Ф. Денисова, М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова //

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Упорядочивающиеся сплавы и интерметаллиды в настоящее время играют важную роль, так как обладают рядом уникальных свойств по сравнению с другими материалами. Это, в первую очередь, положительная зависимость предела текучести, обнаруженная в некоторых интерметаллидах и, в частности, в Ni₃Al. Такое специфическое свойство значительно расширяет возможности применения данных интерметаллидов в качестве конструкционных материалов, в том числе для изготовления лопаток реактивных двигателей. Однако в этой области имеется много проблем. Физико-механические свойства интерметаллидов напрямую зависят от таких факторов как атомное упорядочение и фазовые превращения типа «порядок-беспорядок», происходящие в системе. Кроме того, общеизвестно, что реальные кристаллы характеризуются наличием в них различных несовершенств и дефектов кристаллической решетки. Они, в свою очередь, являются инициаторами структурно-энергетических превращений, реализующихся в кристаллах, поэтому изучение такого рода процессов представляется одной из основных задач для современных исследований в физике конденсированных состояний.

Важную роль во многих процессах, протекающих в металлах и сплавах, играет диффузия. Изучение диффузии является одним из наиболее универсальных и чувствительных инструментов исследования характеристик дефектов. Многообразие дефектов и механизмов их миграции влечет за собой многообразие диффузионных механизмов. В настоящее время известны следующие механизмы диффузии: вакансионный, краудинный, простой межузельный, межузельный механизм вытеснения, простой обменный, циклический обменный или кольцевой. На текущий момент имеется достаточно много информации о характеристиках диффузии в кристаллах с ГЦК и ОЦК решеткой, а также в полупроводниках. При этом для многих металлов в определенном диапазоне температур обнаружено отклонение от закона Аррениуса – значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для области средних и высоких температур оказываются различными. Кроме того, в сплавах диффузионный процесс протекает значительно сложнее, чем в чистых металлах. Это связано с большим разнообразием несовершенств структуры и механизмов их миграции. Таким образом, пока не существует однозначного мнения относительно распределения ролей каждого из механизмов диффузии в процессах, протекающих в упорядочивающихся и интерметаллических системах.

Изучение природы фазовых превращений невозможно без знания механизмов, с помощью которых реализуются такие процессы. На протяжении длительного времени исследования свойств интерметаллидов проводились двумя основными методами: с помощью реального

эксперимента и теории. Но эти методы, наряду с явными преимуществами, имеют ряд недостатков. Например, в реальных условиях можно оценить только начальное и конечное состояние исследуемого образца, что не дает возможности в динамике проследить процессы, протекающие в системе. Кроме того, некоторые изменения, происходящие в кристаллах, такие, как старение, требуют значительных промежутков времени, что также является проблематичным при использовании натурального эксперимента. Поэтому, в настоящее время для исследования подобных явлений успешно применяются различные методы компьютерного моделирования, которые дают возможность исследования динамики структурно-энергетических изменений, происходящих в кристаллах на атомном уровне. Компьютерный эксперимент является одновременно и дополнением, и связующим звеном между реальным экспериментом и теорией.

В настоящей работе использовался метод молекулярной динамики. Данный метод имеет некоторые преимущества по сравнению с другими, так как атомы в нем не привязаны к узлам идеальной кристаллической решетки. Передвижения атомов описываются с помощью дифференциальных уравнений движения Ньютона. Это позволяет наиболее реалистично моделировать диффузию и исследовать механизмы диффузии с участием различных дефектов структуры. Кроме того, в методе молекулярной динамики время соизмеримо с реальным, а это, в свою очередь, позволяет достаточно просто получать значения коэффициентов диффузии и другие характеристики, связанные со временем.

В связи с вышеизложенным, весьма актуальным представляется исследование особенностей фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах на атомном уровне.

Целью настоящей работы является изучение влияния точечных дефектов на процессы разупорядочения в двумерном кристалле интерметаллида Ni_3Al .

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование механизмов и условий возникновения диффузии и процесса разупорядочения в идеальном двумерном кристалле.
2. Изучение влияния вакансий, точечных дефектов внедрения и их комплексов на условия возникновения диффузии и процесса разупорядочения в двумерном интерметаллиде Ni_3Al .
3. Изучение условий аннигиляции, стабильности и агрегатизации точечных дефектов в парах Френкеля и их влияние на процессы разупорядочения в двумерном интерметаллиде Ni_3Al .

Научная новизна диссертационной работы заключается в выявлении методом молекулярной динамики начала кинетики процессов разупорядочения в интерметаллиде Ni_3Al . Исследовано влияние

10. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Холодова Н.Б. Исследование процессов разупорядочения двумерных кристаллов Ni_3Al в зависимости от концентрации вакансий и температуры. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – Барнаул: изд. АлтГТУ. - 2004. - №1. - С. 215-218.

11. Старостенков М.Д. Исследование механизмов безвакансионного разупорядочения в двумерном сплаве интерметаллида Ni_3Al / М.Д. Старостенков, М.Б. Кондратенко, Н.Б. Холодова, Г.М. Полетаев // *Сб. тезисов III Междунар. конф. «Фазовые превращения и прочность кристаллов» совместно с XIV заседанием московского семинара «Физика деформации и разрушения твердых тел»*. - Черногловка, 2004. - С. 29.

12. Старостенков М.Д. Исследование термоактивируемого процесса разупорядочения в двумерном кристалле интерметаллида Ni_3Al // *Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем* / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, И.А. Демина, А.И. Потекаев: Под ред. А.И. Потекаева. - Томск: Изд-во НТЛ, 2004. - С. 321-330.

13. Старостенков М. Д. Механизмы разупорядочения двумерного кристалла интерметаллида Ni_3Al / М. Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, Д.М. Старостенков, Э.В. Козлов // *Сб. трудов 7-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА – 2004)*, Сочи – Ростов н/Д: Изд-во Ростовского государственного педагогического университета, 2004. - С. 301-304.

14. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Холодова Н.Б., Полетаев Г.М., Демина И.А. Безвакансионный механизм диффузии в двумерном кристалле никеля // *Изв. вузов, Черная металлургия*, Изд-во МИСИС, - 2004. -№ 12. -С. 33-35.

15. Старостенков М.Д. Исследование механизмов безвакансионного разупорядочения в легированных двумерных кристаллах Al и Ni / М.Д. Старостенков, М.Б. Кондратенко, Н.Б. Холодова, Г.М. Полетаев. // *Сб. материалов XLII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*. - Калуга: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2004г. – С. 130.

16. Старостенков М.Д. Механизмы разупорядочения сплавов со сверхструктурой $L1_2$, подвергнутых импульсному разогреву / М.Д.Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, М.К. Скаков, И.А. Демина // *Сб. материалов XLII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*. - Калуга: Изд-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 2004. – С. 131.

17. Starostenkov M.D. Ring mechanisms of the diffusion of atoms observed by the impulsive thermal loading of the material / M.D. Starostenkov, M.B. Kondratenko, I.A. Dyomina, N.B. Cholodova // *Сб.*

«Физика прочности и пластичности материалов», 2003г. - Тольятти 2003. - С.133 -134.

3. Старостенков М.Д. Исследование процессов разупорядочения в двумерном кристалле со сверхструктурой $L1_2$ в зависимости от температуры и концентрации вакансий / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, И.А. Демина, М.К. Скаков // *Материалы Международной научно-технической конференции «Индустриально-инновационная политика – новый этап развития Казахстана»*. - Казахстан, Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ, 2003. – С.159-161.

4. Cholodova N.B. Computer simulation of the stages of disordering of two-dimensional intermetallide crystals of Ni_3Al system / N.B. Cholodova, M.D. Starostenkov // *Book of Abstracts. China-Russia Seminar on Materials Physics Under Ultra- conditions*. - Yanshan University, Qin Huangdao, China, 2003. - P.8-9.

5. Старостенков М. Д. Компьютерное моделирование стадий разупорядочения двумерных кристаллов интерметаллидов системы Ni - Al. / М. Д. Старостенков, Н. Б. Холодова, М. Б. Кондратенко // *Сборник трудов 6-й Всероссийской научной конференции «Краевые задачи и математическое моделирование»*. Т. 1. Краевые задачи и методы их решения. - Новокузнецк, 2003. - С.171-174.

6. Starostenkov M.D. The research of the processes of the fracture of Ni_3Al two-dimensional crystal in the dependence on temperature and deformation of overall compression and tension / M.D. Starostenkov, N.B. Cholodova, M.B. Kondratenko // *MSMF-4 Abstract booklet. 4th International Conference on materials structure and micromechanics of fracture*. - Brno, Czech Republic, 2004. - P.23.

7. Starostenkov M.D. The research of the disordering processes in a two-dimensional Ni_3Al crystal in the dependence on deformation, vacancies concentration and temperature / M.D. Starostenkov, N.B. Cholodova // *Books of Abstracts. China-Russia Seminar on Materials Physics Under Ultra – conditions*. - Yanshan University, Qin Huangdao, China, 2003. – P. 26-29.

8. Старостенков М.Д., Холодова Н.Б., Полетаев Г.М., Попова Г.В., Денисова Н.Ф., Демина И.А. Компьютерное моделирование структурно-энергетических превращений в нанокристаллах и низкоразмерных системах // *Ползуновский альманах*. – Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2003. - № 3-4. – С. 115-117.

9. Демина И.А. Термоактивируемое фазовое превращение типа «порядок-беспорядок» в двумерных кристаллах Ni_3Al и Cu_3Au / И.А. Демина, М.Д. Старостенков, М.К. Скаков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко // *Материалы Международной конференции «Вычислительные и информационные технологии в науке, технике и образовании»*. - Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ, 2003. – Часть IV. – С. 207-210.

различных механизмов диффузии на процессы разупорядочения в бездефектных кристаллах, а также в кристаллах, содержащих различные типы точечных дефектов и их комплексы.

Обнаружено, что в первоначально бездефектном кристалле диффузионные процессы могут осуществляться за счет образования и аннигиляции динамических короткоживущих пар Френкеля. Одиночные точечные дефекты имеют тенденцию к агрегатизации и образованию комплексов, которые, перемещаясь как единое целое, приводят к нарушению порядка в кристалле, однако с течением времени эти комплексы могут распадаться, и каждый точечный дефект начинает вносить самостоятельный вклад в процесс разупорядочения.

Установлено, что различные типы точечных дефектов и их комплексы в целом снижают температурные интервалы стабильности системы, причем каждый из рассмотренных дефектов играет различную роль в процессах фазового превращения «порядок-беспорядок».

Научная и практическая ценность диссертационной работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для развития теории диффузии и процессов фазообразования, для создания математических моделей диффузионных процессов, учитывающих вклад обнаруженных в настоящей работе механизмов диффузии. Данные, полученные при определении температурных интервалов начала кинетики процесса разупорядочения, могут быть использованы для последующих исследований физических и механических свойств интерметаллидов системы Ni-Al. Сведения, полученные в настоящей работе, могут быть полезны экспериментаторам для более глубокого понимания процессов старения материала, которые непосредственно связаны со структурной перестройкой, а так же являются одним из показателей устойчивости реально работающих систем.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Существует определенный температурный интервал между началом процесса диффузии и началом процесса разупорядочения в интерметаллиде Ni_3Al , зависящий от типов точечных дефектов и их концентраций.

2. Вклад, вносимый комплексами двух вакансий либо двух внедренных атомов в процесс разупорядочения, является примерно в два раза большим, чем вклад, вносимый соответствующим одиночным точечным дефектом.

3. Существует критическая температура, ниже которой точечные дефекты образуют агрегаты: дивакансии и пары внедренных атомов, а выше которой могут существовать раздельно.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

- VII Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование», Усть-Каменогорск, Казахстан, 25-29 июня 2003;
- XV Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», Тольятти, Россия, 30 сентября – 3 октября 2003 г.;
- Международная научно-техническая конференция «Индустриально-инновационная политика – новый этап развития Казахстана», Усть-Каменогорск, Казахстан, 6-8 ноября 2003 г.;
- China-Russia Seminar on Materials Physics Under Ultra- conditions. Yanshan University, Qin Huangdao, China, November 26-29, 2003.;
- Международная конференция «Вычислительные и информационные технологии в науке, технике и образовании», Усть-Каменогорск, Казахстан, 11-14 сентября 2003 г.;
- 6-я Всероссийская научная конференция «Краевые задачи и математическое моделирование», Новокузнецк, Россия, 29 ноября-1 декабря 2003 г.;
- 4th International Conference on materials structure and micromechanics of fracture, Brno, Czech Republic, 2004;
- III Международная конференция “Фазовые превращения и прочность кристаллов” совместно с XIV заседанием московского семинара “Физика деформации и разрушения твердых тел”, Черноголовка, Россия, 2004 г.;
- 7-й Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА – 2004, Сочи, Россия, 2004 г.;
- XLII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Калуга, Россия, 2004 г.;
- 8-я Международная конференция «Физика твердого тела», Алматы, Казахстан, 23-26 августа 2004 г.;
- VI Международная научно-практическая конференция «Проблемы развития литейного, сварочного и кузнечно-штампового производства», Барнаул, Россия, 2004 г.;
- Spring Meeting. European Material Research Society (E-MRS 2004). Strasbourg, France, 2004;
- Helsinki University of Technology, Espoo, Cosires 2004 Finland Helsinki-2004;
- TMS 2005 134th Annual Meeting & Exhibition Moscone West Convention Center, San Francisco, CA. February 13-17, 2005;
- Международная научно-техническая конференция «Композиты – в народное хозяйство» (Комполит-2005), Барнаул, Россия, 2005 г.;
- MMM Third International Conference. Multiscale Materials Modeling, Freiburg, Germany, 2006;

5. Вклад, вносимый комплексами двух вакансий либо двух внедренных атомов в процесс разупорядочения, является примерно в два раза большим, чем вклад, вносимый соответствующим одиночным точечным дефектом.

6. Введение точечного дефекта внедрения в Ni_3Al понижает температуру начала сверхструктурных изменений до температуры 1100 К. Концентрация разупорядоченной фазы не зависит от сорта внедренного атома и его положения.

7. Точечные дефекты внедрения в Ni_3Al при температурах меньше 1500 К всегда объединяются в агрегаты. Время, в течение которого происходит процесс агрегатизации, зависит от стартовых направлений перемещений дефектов. Выше температуры 1500 К точечные дефекты внедрения могут объединяться в комплекс и перемещаться как единое целое, либо перемещаются независимо.

8. С ростом температуры и времени импульсного разогрева увеличивается концентрация разупорядоченной фазы и упорядоченных фаз – Ni_2Al , $NiAl$. Увеличение концентрации разупорядоченной фазы во времени происходит за счет роста областей разупорядочения. При этом концентрация зародышей фазы Ni_2Al увеличивается за счет роста образовавшихся кластеров.

9. С ростом расстояния между дефектами увеличивается критическая температура, выше которой происходит аннигиляция пар Френкеля. Критическая температура понижается при увеличении времени импульсного разогрева.

10. Коллективные перемещения атомов в парах Френкеля в Ni_3Al при температурах ниже 900 К инициируются дефектом внедрения, а вакансия остается неподвижной. Вакансия включается в диффузионный процесс при температурах выше 900 К. Размер зоны разупорядочения в области миграции вакансии больше размера зоны разупорядочения в области миграции межузельного атома, так как последний перемещается преимущественно по подрешетке никеля.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в следующих работах:

1. Старостенков М.Д. Исследование особенностей диффузии в двумерных кристаллах Ni_3Al и Cu_3Au / М.Д. Старостенков, Г.М. Полетаев, М.К. Скаков, И.А. Демина, М.Б. Кондратенко, Н.Б. Холодова // Сб. тезисов докладов VII Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование». - Усть-Каменогорск: Изд-во ВКТГУ, 2003. - С. 217-218.

2. Старостенков М.Д. Исследование процессов разупорядочения двумерного кристалла Ni_3Al в зависимости от деформации, концентрации вакансий и температуры / М.Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко //Сборник тезисов XV Международной конференции

образом, хотя траектории перемещений межузельного атома оказываются более протяженными и вызывают образование кольцевых траекторий, но в большинстве случаев, смещения атомов происходят преимущественно по подрешетке Ni и не приводят к нарушению порядка в системе.

С увеличением температуры импульсного разогрева до 1700K в течение 50пс траектории коллективных перемещений атомов по различным механизмам перекрываются, а при температуре 1900K охватывают весь расчетный блок кристалла, что приводит к практически полному разрушению порядка (концентрация разупорядоченной фазы в этом эксперименте составляет 57,56%, а исходной фазы Ni₃Al – 26,56%).

При исследовании диффузионных процессов, происходящих в кристалле с парой Френкеля, введенной на расстоянии 44 соседства, в зависимости от времени импульсного разогрева до температур 1200 K, 1600 K и 1700 K, было выявлено, что во всех экспериментах с увеличением времени до 300-400 пс вакансии и межузельный атом аннигилируют.

Компьютерный эксперимент показал, что пары Френкеля могут аннигилировать, находясь даже на значительных расстояниях. Кроме того, при приближении к температуре плавления зарождаются новые динамические пары Френкеля, межузельные атомы и вакансии которых могут объединяться в комплексы с первоначально заданными и вносить совместный вклад в процесс разупорядочения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Температура начала процессов разупорядочения превышает температуру начала процессов диффузии.

2. В идеальном кристалле Ni₃Al диффузионные процессы начинаются с температуры 1650 K, а процессы разупорядочения – с температуры 1700 K. Диффузионные процессы обеспечиваются краудсионными перемещениями атомов, кольцевыми механизмами перемещений и образованием динамических пар Френкеля. Основными носителями процесса разупорядочения являются динамические пары Френкеля и комплексы на их основе.

3. Введение одиночной вакансии в Ni₃Al понижает температуру начала диффузии до 900 K, а температуру начала процессов разупорядочения до 1200 K. Температура начала диффузионных процессов, температура, при которой происходит объединение двух вакансий и концентрация разупорядоченной фазы не зависят от типа стартовых вакансий.

4. Структурные изменения в кристалле Ni₃Al при наличии дивакансии обнаруживаются при температурах, начиная с 700 K. С ростом температуры дивакансии способны либо передвигаться как единое целое, либо распадаться на отдельные вакансии.

– 9-я Международная научная конференция 25-27 мая 2006, Караганда, 2006;

– E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, 4th-8th September, 2006;

– Международная конференция MESOMECH'2006 Физическая мезомеханика, компьютерное конструирование и разработка новых материалов, Томск, Россия, 19-22 сентября 2006 г.;

– IX Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул, Россия, 9-12 октября 2006г.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 12 статьях в центральных и зарубежных изданиях и 21 тезисе докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 202 наименований. Работа изложена на 235 страницах машинописного текста, содержит 3 таблицы и 184 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность и практическая ценность выбранного направления исследований. Сформулирована цель диссертационной работы, описана научная новизна, практическая ценность. Приведены основные защищаемые положения и краткое содержание работы по главам.

В первом разделе первой главы перечислены основные свойства и области применения интерметаллидов. Приводится обзор известных в настоящее время методов их практического получения, представлены преимущества и недостатки этих методов. Следующий раздел содержит описание имеющихся на данный момент теоретических представлений о механизмах диффузии в кристаллах, приведены схемы различных механизмов, дается краткое описание экспериментальных методов исследования диффузионных процессов. Перечислены первичные типы дефектов в реальных кристаллах, представлена схема различных точечных дефектов, которые могут содержаться в двумерном кристалле. В третьем разделе дается обоснование применения компьютерного моделирования в исследованиях в физике конденсированного состояния. Представлено описание существующих методов компьютерного моделирования на микроуровне, обоснован выбор метода молекулярной динамики в рамках исследований, проведенных в настоящей работе. Изложены основные положения, использованные для построения компьютерной модели.

В предпоследнем разделе первой главы приводится обзор некоторых результатов компьютерного моделирования, полученных при проведении исследований в рамках настоящей проблемы. В конце настоящей главы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приводятся результаты исследований возможности возникновения самодиффузионных процессов в идеальном кристалле чистого никеля, когда в нем отсутствуют какие-либо дефекты и

несовершенства, безвакансионного механизма диффузии, имеющего место при высоких температурах. Была выполнена серия экспериментов, в которых кристалл исследовался при различных температурах и временах импульсного разогрева. Возникновение диффузионных процессов было обнаружено, начиная с температуры 1700 К, то есть ниже экспериментального значения температуры плавления никеля – 1728 К. Механизм переноса масс в кристалле представлял собой кольцевое перемещение атомов по шестиугольнику ближайших соседей и краудсионные смещения атомов из положения равновесия. Коэффициент диффузии при данной температуре соответствовал величине $0,135 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Было установлено, что вклад в коэффициент диффузии вносят только кольцевые переходы. До зарождения кольцевых перемещений, даже при значительной интенсивности краудсионных смещений, коэффициент диффузии равен нулю. Было обнаружено, что появление кольцевых переходов является результатом возникновения и аннигиляции динамических пар Френкеля. Причем, по-видимому, время жизни каждой из вновь образованных пар Френкеля пропорционально длине замкнутой траектории перемещений атомов.

Следует отметить такую ситуацию, когда при образовании двух и более не аннигилировавших пар Френкеля, составляющие их точечные дефекты способны образовывать агрегаты (рисунок 1).

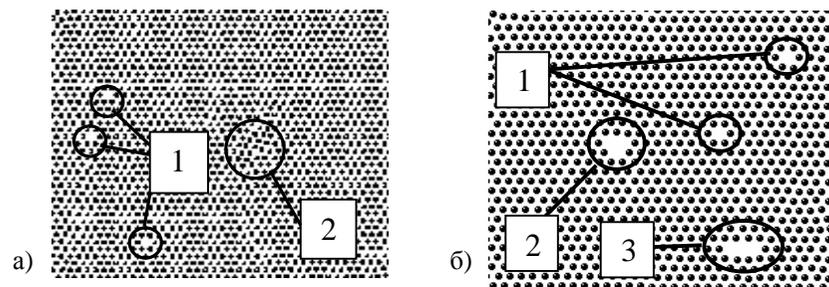


Рисунок 1 – Картины структурной перестройки первоначально-идеального кристалла никеля при импульсном разогреве его до температуры:
а) 1900 К в течение 200 пс, 1 – зоны вакансий, 2 – зона сегрегации межузельных атомов; б) 2100 К в течение 10 пс, 1 - одиночные вакансии, 2 – тривакансионный комплекс, 3 – дивакансионный комплекс

Из рисунка 1 (а) видно, что межузельные атомы могут объединиться в агрегат, представляющий собой зародыш нанокристалла. При этом было выявлено, что образование такого зародыша в зоне группирования межузельных атомов является выгодным и приводит к понижению общей энергии системы. Рисунок 1 (б) демонстрирует, что вакансии также могут объединяться в агрегаты, представляющие собой дивакансии, тривакансии и т. д.

Из рисунка видно, что в структуре кристалла произошло образование динамической пары Френкеля, межузельный атом которой объединился в агрегат с межузельным атомом введенной пары Френкеля.

С увеличением времени импульсного разогрева кристалла до 50 пс было замечено, что при температурах ниже 900 К коллективные перемещения атомов инициируются межузельным атомом, вакансия же остается неподвижной (рисунок 12).

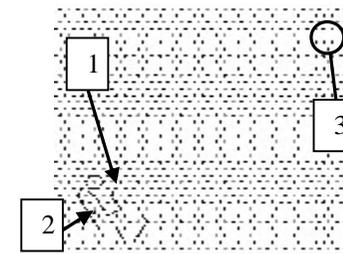


Рисунок 12 – Траектории коллективных смещений атомов при импульсном разогреве кристалла Ni_3Al до температуры 400 К в течение 50 пс. 1 – начальное положение межузельного атома, 2 – конечное положение межузельного атома, 3 – зона вакансии

При повышении температуры импульсного разогрева в диффузионный процесс включается вакансия, и, начиная с некоторых температур, вакансионный вклад в процесс разупорядочения становится более значительным по сравнению с вкладом межузельного атома (рисунок 13).

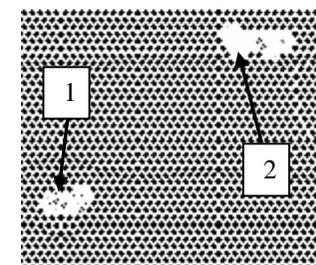


Рисунок 13 – Фазовые изменения в кристалле Ni_3Al при импульсном разогреве его до температуры 1000 К в течение 50 пс. 1 – разупорядоченная фаза в зоне миграции межузельного атома, 2 – разупорядоченная фаза в зоне миграции вакансии

Из рисунка 13 видно, что зона разупорядочения, инициируемая перемещениями вакансии, выглядит несколько большей и составляет 1,75%, а тот же показатель для межузельного атома равен 1,06%. Таким

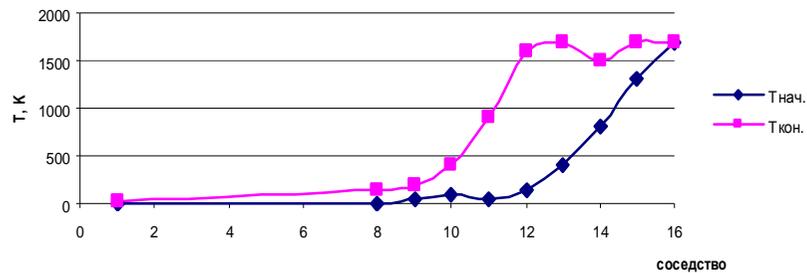


Рисунок 10 – Зависимость температуры, при которой происходит аннигиляция всех комбинаций пар Френкеля от начального расстояния между вакансией и внедренным атомом

Из рисунка видно, что от ближайшего соседства до восьмого уже в процессе релаксации кристалла происходит аннигиляция точечных дефектов. Далее наблюдается разброс по температурам условий, когда происходит аннигиляция пар Френкеля. Критическая температура, при которой происходит аннигиляция, возрастает с увеличением расстояния между вакансией и межузельным атомом.

Начиная с 16 соседства, даже при температуре 1700 К аннигилируют только отдельные комбинации пар Френкеля, либо точечные дефекты приближаются друг к другу, но не успевают аннигилировать из-за малого времени импульсного разогрева кристалла. Очевидно, что с увеличением этого параметра, расстояния, на которых наблюдается взаимодействие вакансии и межузельного атома, будут возрастать. Во всех экспериментах был замечен некоторый разброс результатов, который, как отмечалось ранее, соответствует статистическому характеру динамики перемещений точечных дефектов в кристалле.

Интересную особенность, обнаруженную в серии экспериментов с введенной парой Френкеля, демонстрирует рисунок 11.

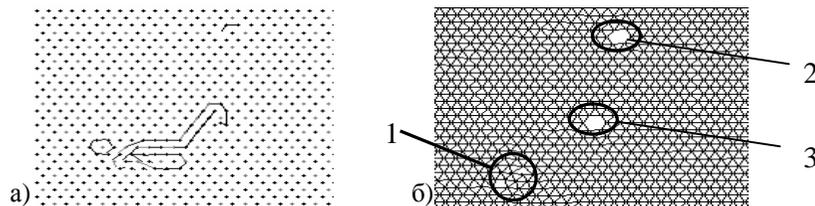


Рисунок 11 – Картины а) смещений атомов, б) наложения атомных рядов в трех плотноупакованных направлениях в кристалле Ni_3Al с парой Френкеля на расстоянии 12 рядов, при импульсном разогреве до 1700 К в течение 5 пс. 1 – дислокационный диполь, соответствующий зоне расположения двух межузельных атомов; 2 – заданная вакансия; 3 – образовавшаяся вакансия

Подобные свойства были обнаружены при исследовании двумерного идеального кристалла чистого алюминия, только при более низких температурах.

В следующем разделе второй главы приведены результаты исследований процессов диффузии в первоначально бездефектном кристалле Ni_3Al . Первые диффузионные процессы в двумерной решетке бездефектного сплава Ni_3Al были обнаружены при импульсном разогреве кристалла до температуры 1650 К в течение 100 пс компьютерного времени. Механизм диффузии представлял собой кольцевые перемещения ближайшей шестерки атомов никеля относительно центрирующего атома алюминия. Причем, данный механизм не приводил к разупорядочению системы, так как перемещения атомов осуществлялись по подрешетке никеля. При повышении температуры импульсного разогрева бездефектного кристалла Ni_3Al до 1700 К были обнаружены замкнутые кольцевые перемещения атомов, соответствующие возникновению и аннигиляции динамической пары Френкеля. С увеличением времени импульсного разогрева кристалла при этой температуре диффузионные процессы активизируются. Это характеризуется увеличением числа траекторий коллективных перемещений атомов и их удлинением, что приводит к значительному увеличению областей разупорядочения и возникновению зародышей и кластеров новых интерметаллических фаз, таких как Ni_2Al , $NiAl$ и выделений чистого никеля.

При проведении серии экспериментов с дальнейшим повышением температуры и времени импульсного разогрева расчетного блока первоначально бездефектного кристалла, в целом можно отметить увеличение доли разупорядоченной фазы, что демонстрирует рисунок 2.

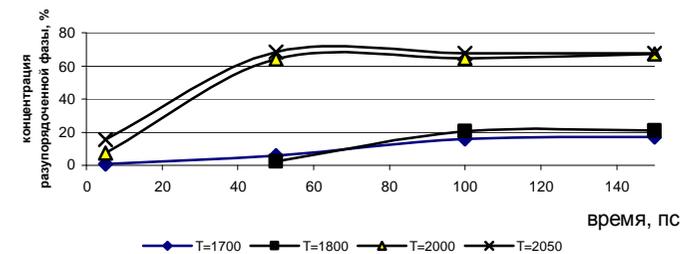


Рисунок 2 – Зависимость концентрации разупорядоченной фазы от времени импульсного разогрева кристалла Ni_3Al до различных температур

В третьей главе приводятся результаты исследования температурных и временных интервалов начала диффузионных процессов, имеющих место в структуре двумерного интерметаллида Ni_3Al , содержащего одиночные вакансии и их комплексы.

При импульсном разогреве кристалла, содержащего одиночную вакансию в узле Al, первые зоны разупорядочения обнаруживаются уже при температурах, порядка 900 К. Заметные во времени процессы разупорядочения при наличии в сплаве одиночной вакансии начинаются при температуре 1200 К. Для этой температуры было выполнено исследование процесса разупорядочения в зависимости от времени. Компьютерный эксперимент показал, что вакансионный механизм диффузии в данном случае является основным, траектории смещений по этому механизму являются наиболее протяженными. Одновременно рядом с траекториями перемещений атомов по вакансионному механизму возникают краудинные и кольцевые механизмы перемещений атомов

Эксперименты, проводимые при различных температурах и временах импульсного разогрева, показали, что различие в типах стартовых одиночных вакансий в узлах Al и Ni с ростом температуры и времени сглаживается. Так, например, при импульсном разогреве в течение 300 пс соотношение между долями областей разупорядочения в кристаллах, содержащих одиночные вакансии Al и Ni равно соответственно для температуры 1200 К – 5:2, для температуры 1500 К – 4:3, для температуры 1700 К – 5:4.

При введении в расчетный блок кристалла двух одиночных вакансий компьютерный эксперимент показал, что они могут либо объединяться в комплекс, состоящий из центрирующего атома и трех близкорасположенных вакансий, либо передвигаться независимо друг от друга. Эти процессы зависят от стартового расстояния между вакансиями, от температуры и времени импульсного разогрева кристалла. Однако следует отметить и элемент случайного характера процесса диффузии атомов.

График 3 демонстрирует зависимость температуры, при которой происходит объединение двух вакансий в комплекс от расстояния между ними и от типа стартовых одиночных вакансий.

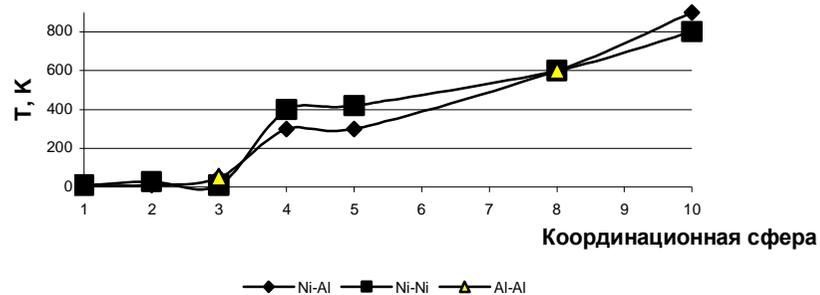
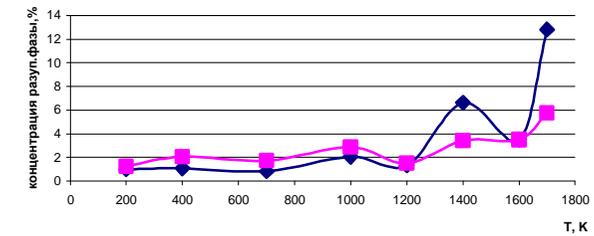


Рисунок 3 – Зависимость температуры, при которой происходит объединение двух вакансий в комплекс от расстояния между ними



б)

◆ 8 ат. рядов ■ 12 ат. рядов

Рисунок 9 – Зависимость концентрации образующихся фаз от температуры импульсного разогрева кристалла: а) с внедренным атомом Al; б) с парой внедренных атомов Ni и Al на расстояниях 8-ми и 12-ти атомных рядов. Время импульсного разогрева 5 пс

Из сравнения графиков видно, что концентрация разупорядоченной фазы при двух внедренных атомах примерно в два раза больше, чем при одном.

В последнем разделе четвертой главы приводятся результаты исследований процесса миграции пары внедренных атомов, объединившихся в комплекс, в зависимости от времени импульсного разогрева кристалла. Компьютерный эксперимент показал, что образованный комплекс может перемещаться по расчетному блоку кристалла как единое целое в различных направлениях. В то же время при температурах выше 1700 К возможны ситуации, когда объединившийся комплекс разделяется на пару внедренных атомов, передвигающихся независимо друг от друга. При этом по пути их миграции возбуждаются и аннигилируют короткоживущие динамические пары Френкеля. Таким образом, реализуется ситуация, аналогичная дивакансионным комплексам, когда при высоких температурах возрастает число степеней свободы, обеспечивающих независимое перемещение по кристаллу отдельных точечных дефектов комплекса.

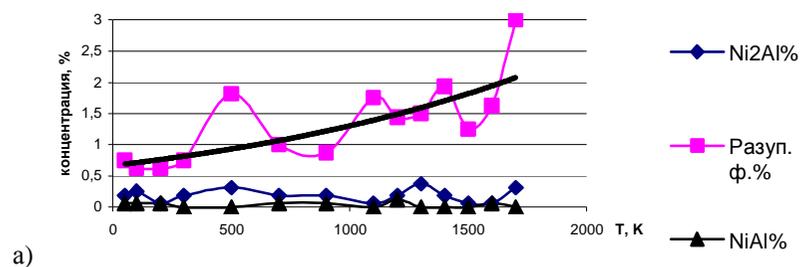
В пятой главе приводятся результаты исследований влияния пар Френкеля на процессы диффузионной перестройки в двумерном кристалле Ni₃Al. Положения внедренных атомов имеют четыре конфигурации, вакансий – две. Таким образом, общее число возможных комбинаций пар Френкеля в данном типе сверхструктуры равно восьми.

Были проведены эксперименты по выявлению условий аннигиляции пар Френкеля в зависимости от расстояния между вакансией и межузельным атомом, температуры и времени импульсного разогрева. Установлено, что аннигиляция пар Френкеля происходит при температурах, больших некоторой критической, зависящей от расстояния между вакансией и межузельным атомом (рисунок 10).

за счет роста числа одиночных зародышей. При больших временах импульсного разогрева число одиночных зародышей практически не изменяется, и дальнейший рост концентрации фазы Ni_2Al происходит за счет увеличения числа двойных, тройных и т.д. зародышей (то есть, за счет увеличения размеров кластеров). Подобная ситуация наблюдается и в случае разупорядоченной фазы: увеличение ее концентрации во времени происходит за счет роста областей разупорядочения, а не за счет образования новых областей.

При внедрении в расчетный блок кристалла двух отдельных межузельных атомов в различные положения были проведены исследования условий их агрегатизации в зависимости от расстояния между ними. Число возможных комбинаций пар межузельных атомов в двумерном кристалле Ni_3Al равно 10. Агрегатизация точечных дефектов внедрения может иметь место, если они будут преодолевать локальные поля деформации всестороннего сжатия. Компьютерный эксперимент показал, что при температурах ниже 1500 К точечные дефекты внедрения всегда агрегатизируются. Время агрегатизации зависит от того, каким оказывается стартовое направление перемещений внедренных атомов. Если на старте направления перемещений оказываются направленными навстречу друг другу, то процесс сближения точечных дефектов, на расстояниях, когда еще проявляется эффект динамического взаимодействия между ними, будет реализован достаточно быстро. В других случаях, особенно тогда, когда стартовые направления перемещений атомов расходятся, появляется возможность независимого движения точечных дефектов без их объединения в комплексы. Можно заметить, что расстояние, на котором проявляется эффект взаимодействия между внедренными атомами, будет несколько расширяться с ростом температуры и времени разогрева кристалла.

На рисунке 9 представлены зависимости концентрации разупорядоченной фазы в кристалле при внедрении одного и двух атомов.

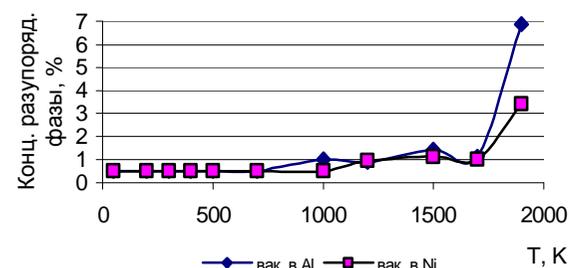


а)

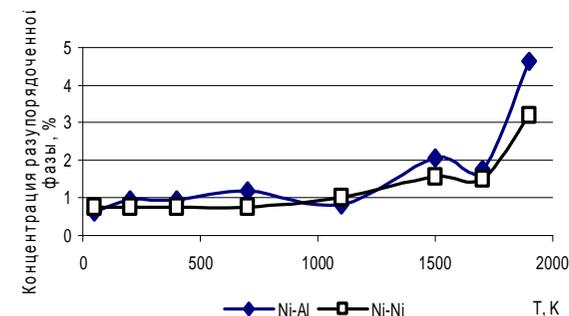
Из рисунка следует, что температура, при которой две вакансии объединяются в комплекс, возрастает независимо от стартового расстояния между ними и от типа начальных вакансий.

В последнем разделе третьей главы исследуется диффузионная подвижность дивакансий различного типа в зависимости от температуры при импульсном разогреве кристалла в течение 5 пс. Заметные структурные изменения в материале обнаруживаются при температуре 700 К. В процессе структурной перестройки кристалла при его импульсном разогреве до различных температур было замечено, что дивакансионный комплекс может передвигаться как единое целое, разупорядочивая при этом систему, либо распадаться на отдельные вакансии, которые начинают вносить независимый вклад в процесс структурной перестройки кристалла.

На рисунке 4 представлены графики зависимости концентраций разупорядоченной фазы, образовавшейся при импульсном разогреве до различных температур расчетного блока кристалла, содержащего одиночную вакансию или дивакансию.



а)



б)

Рисунок 4 – Зависимость концентрации разупорядоченной фазы от температуры импульсного разогрева при введении в кристалл а) одиночной вакансии, б) дивакансионного комплекса

Из рисунка видно, что концентрация разупорядоченной фазы при введении в кристалл дивакансии примерно в два раза больше, чем в случае введения одиночной вакансии.

В четвертой главе приводятся результаты исследований влияния точечных дефектов внедрения и их комплексов на процессы диффузии и разупорядочения в сплаве Ni_3Al . Рассмотрены четыре комбинации одиночных внедренных атомов, возможные в двумерном кристалле Ni_3Al (рисунок 5).

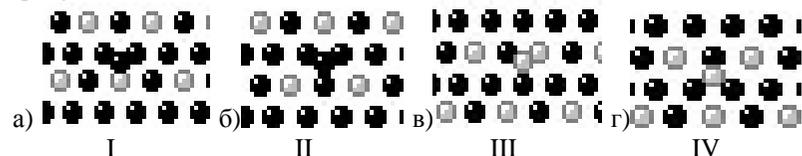


Рисунок 5 – Различные варианты расположений внедренных атомов никеля и алюминия в кристалле Ni_3Al : а) I конфигурация; б) II конфигурация; в) III конфигурация; г) IV конфигурация

■ - атом Ni, □ - атом Al

Выявлено, что уже при температурах, близких к 0 К в течение времени, порядка 1нс происходит структурная перестройка материала, в результате чего устанавливается конфигурация из трех семиугольников ближайших соседей, центрированных атомом Al.

В следующем разделе настоящей главы представлены результаты исследований влияния точечных дефектов внедрения на процессы структурно-энергетической перестройки кристалла интерметаллида Ni_3Al в зависимости от температуры и времени импульсного разогрева. Изменения фазового состава системы в зависимости от температуры при проведении процедуры релаксации представлены на рисунке 6.

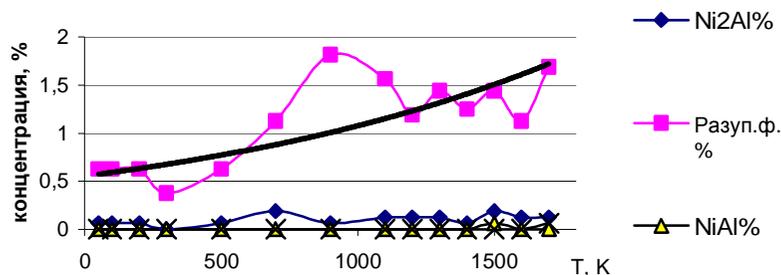


Рисунок 6 – Изменения фазового состава расчетного блока кристалла Ni_3Al с внедренным атомом Ni в зависимости от температуры при проведении процедуры релаксации

При малых временах импульсного разогрева (1 пс) внедренный Al вызывает несколько большее разупорядочение в системе, хотя

компьютерный эксперимент показал, что траектории коллективных атомных смещений при внедрении Ni оказываются более значительными. Этот факт объясняется тем, что в данном случае смещения атомов осуществляются в основном по подрешетке Ni, что не вызывает разупорядочения в расчетном блоке кристалла.

При увеличении температуры и времени импульсного разогрева кристалла возрастает концентрация разупорядоченной фазы, появляются зародыши и кластеры, новых интерметаллических фаз, среди которых преобладает фаза Ni_2Al . Картины изменения концентрации различных фаз во времени в зависимости от температуры импульсного разогрева представлены на рисунке 7.

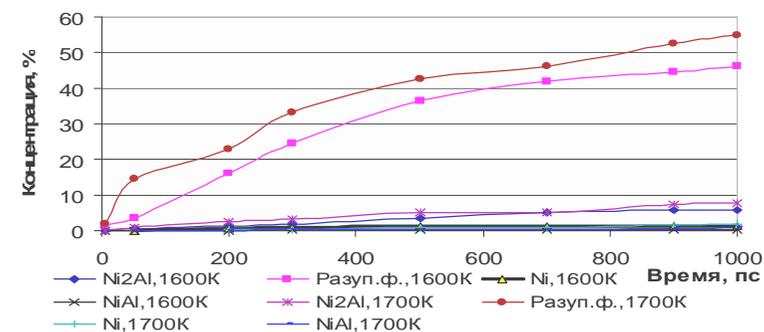


Рисунок 7 – Зависимость распределения фаз от времени импульсного разогрева кристалла, содержащего внедренный атом Al при температурах 1600 и 1700K

На гистограмме (рисунок 8) показано распределение числа зародышей и кластеров фазы Ni_2Al при температуре 1600 К в зависимости от времени импульсного разогрева.

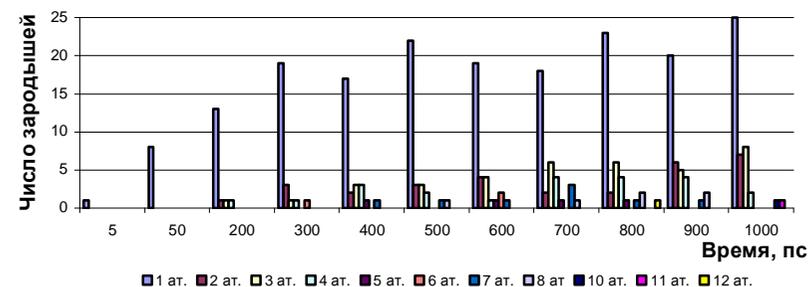


Рисунок 8 – Распределение зародышей и кластеров фазы Ni_2Al при импульсном разогреве кристалла, содержащего внедренный атом Al, до температуры 1600 К в зависимости от времени

Из рисунков видно, что с возрастанием времени импульсного разогрева до 200-300 пс увеличение концентрации фазы Ni_2Al происходит