

На правах рукописи



Драгунов Андрей Сергеевич

ВЛИЯНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЗМЫ
САМОДИФФУЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН НАКЛОНА В
АЛЮМИНИИ.

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул-2012 г.

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, Демьянов Борис Федорович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, Баранов Михаил Александрович,
кандидат физико-математических наук,
доцент, Рудер Давыд Давыдович.

Ведущая организация: Томский Государственный Архитектурно -
Строительный Университет.

Защита состоится "22" марта 2012 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д212,004,04 Алтайского государственного технического университета, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2012 г.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации, просим присылать в 2-х экземплярах на адрес университета: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46. Кафедра ОФ. Email: veronica_65@mail.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета



Романенко В. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большинство используемых на практике металлических материалов имеет поликристаллическое строение. Одним из основных структурных элементов таких материалов являются границы зерен (ГЗ). Исследованию ГЗ в последние годы уделяется большое внимание. Это связано и с большим влиянием границ зерен на многие важные свойства поликристаллов (предел текучести, пластичность, рекристаллизация, диффузия, ползучесть, текстурообразование) и с возрастающим применением нанокристаллов, тонких пленок, поверхностных фаз - объектов в которых поверхность играет определяющую роль. Например, вклад ГЗ в нанокристаллы может быть настолько велик, что почти полностью определять их свойства. Однако это влияние неоднозначно и зависит от особенностей строения этих поверхностей. Знание о строении поверхностей раздела и, в частности, границ зерен, их энергетических характеристик и процессов перестройки весьма важны для создания материалов с заранее запланированными свойствами.

Большое влияние ГЗ оказывают на процессы диффузии в металлических системах. Известно, что скорость диффузии по ГЗ на несколько порядков выше, чем в зерне. При достаточно низких температурах диффузия идет только по ГЗ. Многие экспериментальные данные по диффузии получены на поликристаллических образцах, т.е. являются усредненными свойствами ансамбля ГЗ в данном поликристалле. Экспериментальные исследования на индивидуальных, аттестованных ГЗ представляют большие трудности и часто недостаточны для выявления особенностей процессов диффузии по ГЗ различного типа.

В связи с этим исследование методами компьютерного моделирования приобретает важное значение. Поскольку ГЗ являются весьма сложными и специфическим дефектами, то для их моделирования необходимо создание специальных компьютерных программ. При теоретическом исследовании свойств ГЗ адекватные результаты могут быть получены в том случае если ГЗ имеет равновесную структуру. Проблема поиска стабильного состояния ГЗ сложна и не может быть решена в рамках моделей использующих геометрические критерии отбора структур. В частности, неприменимой является широко используемая модель решетки совпадающих узлов. Поэтому представляет интерес разработка новых моделей, учитывающих как геометрические характеристики, так и энергетические состояния ГЗ.

Целью работы является исследование методами компьютерного моделирования атомной структуры и самодиффузии по границам зерен наклона в ГЦК-металлах. В связи с этим в работе были поставлены **следующие задачи**:

1. Разработать модель произвольных границ зерен наклона, использующую энергетический критерий и позволяющую определять атомную конфигурацию структурных единиц соответствующую равновесному состоянию ГЗ.
2. Разработать методику моделирования процессов самодиффузии по границам зерен.
3. Исследовать атомную структуру симметричных границ зерен наклона общего и специального типов.

4. Определить структурно-энергетические характеристики ГЗ: энергию, свободный объем, зоны деформации растяжения и сжатия.
5. Исследовать процессы зернограничной самодиффузии по границам общего и специального типа при различных температурах.

Достоверность результатов обеспечивается применением известных и апробированных методик (метод молекулярной динамики, методика определения параметров потенциалов межатомного взаимодействия) и сравнением полученных результатов с результатами экспериментальных и теоретических работ других авторов.

Научная новизна. Разработана новая модель равновесных границ зерен наклона и проведен расчет атомной структуры, энергии и свободного объема ГЗ при произвольных углах разориентации. Рассчитаны зависимости энергии симметричных ГЗ с осями разориентации [100], [110] и [111] от угла разориентации. Исследовано распределение локальной энергии и локального свободного объема на границах общего и специального типов с осью разориентации [100]. Исследованы траектории движения атомов в зернограничном слое и определены механизмы самодиффузии в низкотемпературном и высокотемпературном интервале.

Практическая и научная ценность настоящей работы заключается в том, что результаты работы могут быть использованы для развития теории диффузии по границам зерен, при исследовании свойств и механизмов перестройки атомной структуры нанокристаллов. Полученные характеристики ГЗ и процессов самодиффузии по ним могут быть использованы для дальнейшего исследования процессов рекристаллизации, пластичности, прочности и др.

Положения выносимые на защиту:

1. Модель равновесных ГЗ наклона, заключающаяся в том что их атомная структура формируется путем удаления и (или) введения атомов в область исходной ГЗ построенной с использованием модели РСУ.

2. Результаты расчетов атомной структуры, полной и локальной энергии, среднего и локального свободного объема ГЗ общего и специального типов с осями разориентации [100].

3. Результаты исследования направлений перескока и траекторий движения атомов по ГЗ при нагреве. Обнаружено три типа перескоков, соответствующих различным механизмам самодиффузии: по узлам структурных единиц ГЗ (вакансионный механизм); хаотические перескоки (самодиффузия по распределенным (зернограничным) вакансиям); перескоки направленные вдоль оси разориентации (трубочная диффузия).

4. Температурные зависимости коэффициентов зернограничной самодиффузии имеют два линейных участка, характеризующие различные механизмы самодиффузии по границам зерен. Смена механизмов самодиффузии происходит при температуре около 0,7 Тпл.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на международных и российских конференциях:

4-й Всероссийской НТК НиМ-2007, г. Барнаул, АлтГТУ, апрель, 2007 г. 4-й

Всероссийской конференции «ФСМиС-4» 21-22 ноября 2007г. Екатеринбург, 2007. Международной конференции «НПМ-2007» 9-12 октября 2007.- Волгоград. Всероссийской научно-практической конференции «ЭЭТПЭ-2007».- 17-20 октября 2007г. IV международной школе-семинаре «СВС-2008». 23-27 сентября 2008г. II Всероссийской конференции ММПСН-2009, 28-30 мая 2009 г., Москва, VI Международной конференции ММ-2009, 7-10 июня 2009 г., Тирасполь. Международной научной конференции Актуальные проблемы физики твердого тела 20-23 октября 2009 г., Минск.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 работы. Из них, число публикаций в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, составляет 4.

Объем работы: диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 146 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении изложена актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы а также сформулированы основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

В **первой главе** приводится краткая история развития представлений о граница зерен, зернограничной диффузии и самодиффузии а также основные экспериментальные и теоретические методы исследования диффузии и самодиффузии по ГЗ. Также приводится краткий обзор современного развития компьютерного моделирования ГЗ.

Во **второй главе** рассматриваются методы компьютерного моделирования в физике конденсированного состояния. Проводится обоснование выбора потенциала межатомного взаимодействия при исследовании энергетических и структурных характеристик дефекта. Приведены методика расчета атомной структуры и энергии ГЗ, и методика моделирования диффузии по ГЗ. Приведены результаты тестирования программы для расчета энергии ГЗ с произвольными углами разориентации, рассчитаны погрешности метода, а также проведено сравнение различных потенциалов и обоснование выбора потенциала Морза для моделирования.

В настоящей работе, исследование структуры и механизмов самодиффузии проводилось методом компьютерного моделирования. Для этой цели был разработан специальный программный комплекс, на который было получено авторское свидетельство №2009612475, от 18.05.09

Комплекс позволяет моделировать атомную структуру, рассчитывать локальную и среднюю потенциальную энергию, свободный объем, а также моделировать процессы самодиффузии по ГЗ наклона общего типа в ГЦК – металлах. Объектом исследования были ГЗ наклона общего и специального типа в Al.

Межатомное взаимодействие в работе аппроксимировалось парным эмпирическим потенциалом Морза.

$$\varphi(r) = D \left[\beta^2 \exp^{-2\alpha r} - 2\beta \exp^{-\alpha r} \right], \quad (1)$$

где D , α , β – параметры, определяемые из набора экспериментальных данных по энергии сублимации, параметрам решетки, объемным модулям упругости и энергиям упорядочения, определяют функцию взаимодействия между атомами, находящихся на расстоянии r друг от друга.

Для сравнения результатов получаемых при использовании парного и многочастичного потенциалов, в качестве многочастичного был использован потенциал Клери-Розато. Показано, что в результаты практически не различаются, однако, скорость работы потенциала Морза в два раза превышает скорость Клери-Розато.

Энергия ГЗ определялась как разность между энергией идеального кристалла и кристалла с дефектом, отнесенная к единице её площади. Размер расчетного блока составил: в направлении оси разориентации $16a$ (a – параметр решетки); в направлении перпендикулярном оси разориентации в плоскости ГЗ $40a$; в направлении перпендикулярном плоскости ГЗ $16a$. Расчетный блок содержит порядка 40000 атомов. На расчетную ячейку накладывались жесткие граничные условия.

Для исследования устойчивых состояний границ, использовался метод молекулярной статики, а для изучения процессов самодиффузии метод молекулярной динамики.

В качестве исходной модели выбрана модель РСУ. Экспериментально подтверждено хорошее согласие модели РСУ с электронно-микроскопическими изображениями высокого разрешения, на некотором расстоянии от плоскости ГЗ. Отличие от модели РСУ наблюдается только в тонком слое, где непосредственно контактируют атомы двух различных зерен.

Суть используемой модели ГЗ заключается в следующем. После формирования бикристалла для поиска устойчивых конфигураций атомов проводилась процедура «вакансионной релаксации». Эта процедура проводилась в два этапа. На первом этапе определялись области, в которых избыточный свободный объем превосходит средний свободный объем границы. Затем туда помещались атомы. На втором этапе определялись пары атомов сблизившихся на расстояние менее заданного. Один из таких атомов удалялся, а второй помещался в плоскость ГЗ, образуя распределенную вакансию. Внедрение дополнительных атомов и вакансий осуществлялось только в том случае, если это приводило к понижению энергии. На рис. 1, схематически изображен структур-

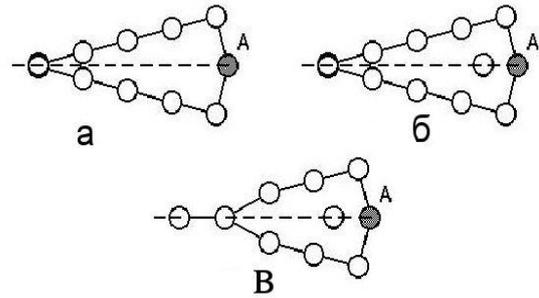


Рис. 1. Структурный элемент ГЗ в модели РСУ (а), после внедрения дополнительного атома (б) и после внесения распределенной вакансии (в)

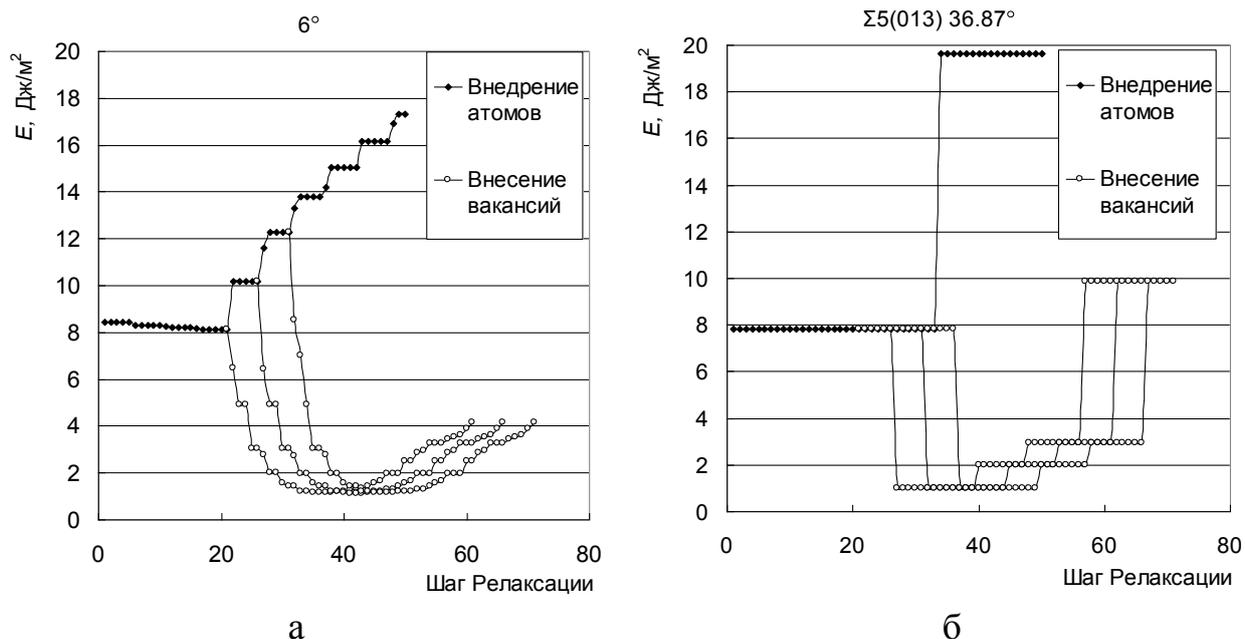


Рис. 2. Изменение зернограничной энергии в процессе построения границы общего (а) и специального (б) типа.

ный элемент ГЗ в модели РСУ (а), после внедрения дополнительного атома (б) и распределенной вакансии (в)

На рис. 2 показано понижение энергии ГЗ в процессе построения ГЗ, для ГЗ 6° и $\Sigma 5(013)$ [100]. Как видно из рисунков, количество внедренных атомов зависит от угла разориентации и типа границы

При внедрении дополнительных атомов в ГЗ общего типа, атомы добавляются в разные структурные единицы по всей длине границы. Для границ специального типа, внедрение атомов происходит во все структурные элементы. Это обусловлено тем, что ГЗ специального типа состоят из одинаковых структурных элементов.

Все представленные зависимости имеют вид кривых с минимумом. Для ГЗ специального типа зависимости энергии имеют ступенчатый характер, что отражает правильную периодическую структуру дефекта.

Процесс вакансионной релаксации относится к геометрическим методам построения структуры ГЗ и как результат энергия остается несколько завышенной. Для полной релаксации структуры используется метод атомной релаксации.

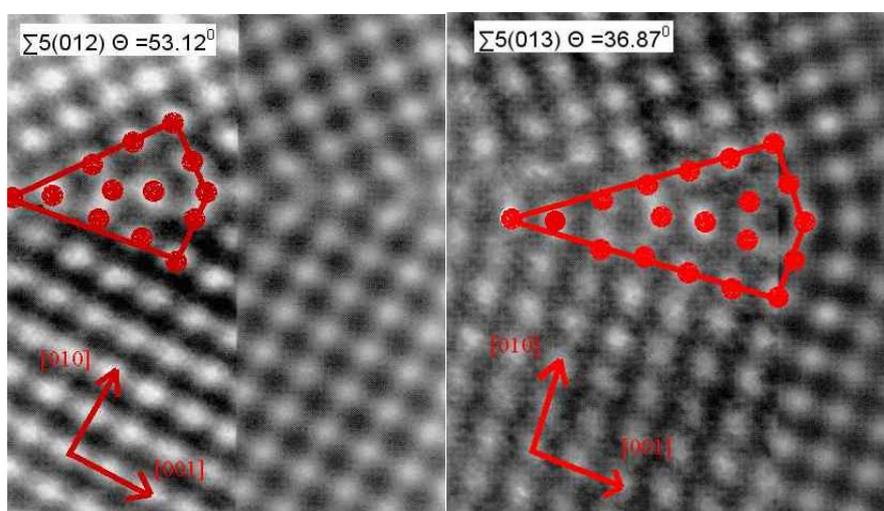


Рис. 3. Экспериментальные электронно-микроскопические изображения высокого разрешения и рассчитанные атомные конфигурации структурных единиц [1]

При проведении атомной релаксации, проводилось понижение энергии границы зерна путем смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Для расчета смещения атомов был использован метод молекулярной статики.

Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными является важным критерием адекватности используемой модели. В случае кристаллической структуры — это сравнение полученной конфигурации атомов с электронно-микроскопическими снимками. На рис. 3 приведены экспериментальные изображения ГЗ $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$. На изображения наложены рассчитанные структуры этих же ГЗ. Видно, что между этими структурами существует хорошее совпадение, что подтверждает правильность методики, используемой в данной работе.

На рис. 4 приведены графики зависимостей зернограничной энергии от углов разориентации после полной релаксации для алюминия с осями разориентации [100], [110] и [111], а также зависимость усредненных по осям разориентации значений энергий от угла Θ . Дополнительно, на графиках, кругами, отмечены точки соответствующие специальным границам зерен.

Исходя из полученной усредненной зависимости, ГЗ можно разбить на два класса — малоугловые и большеугловые. К малоугловым ГЗ можно отнести границы имеющие угол разориентации меньше 20° - 22° . Их энергия линейно возрастает с увеличением угла разориентации. Энергия большеугловых ГЗ слабо зависит от угла разориентации. Выделенность специальных границ наблюдается только при малых значениях Σ . Среднее значение энергии большеугловых ГЗ составляет 750 мДж/м^2 , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 700 - 720 мДж/м^2 [2]. Основываясь на полученных энергетических зависимостях, в работе были выбраны следующие ГЗ для более детального изучения структуры и зернограничной диффузии.

- Малоугловые общего типа $6^\circ, 15^\circ$.

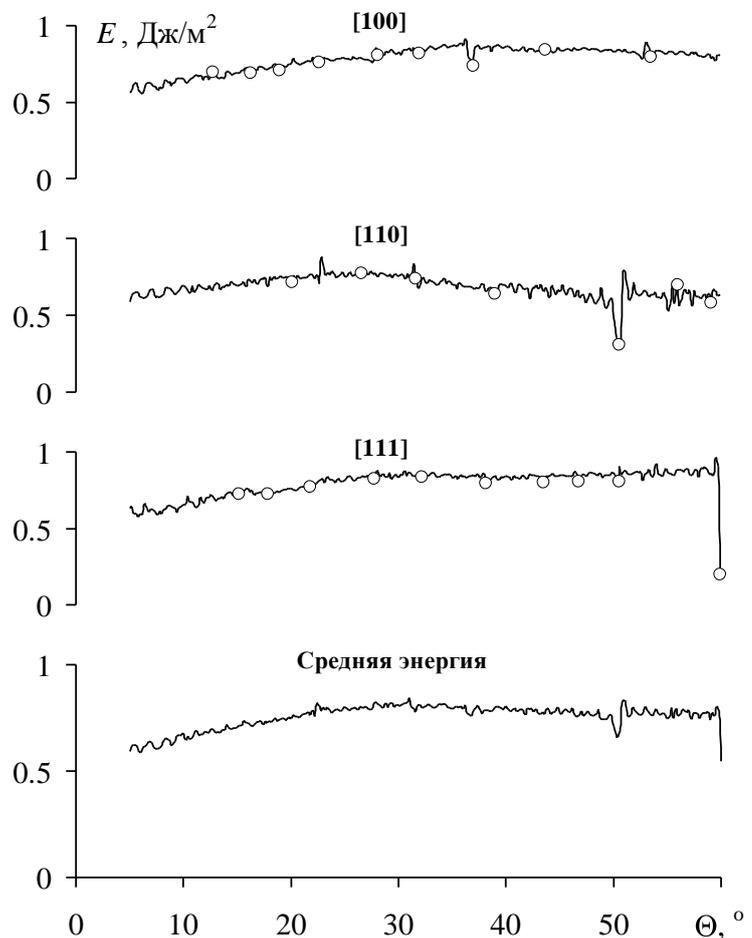


Рис. 4. Зависимости зернограничной энергии от углов разориентации для алюминия.

- Большеугловая общего типа 30°
- Специального типа $\Sigma 5(013) \Theta=36.87^\circ$, $\Sigma 5(012) \Theta=53.12^\circ$ и $\Sigma 13(015) \Theta=22.6^\circ$.

Третья глава посвящена изучению атомной структуры симметричных границ зерен наклона в широком интервале углов разориентации.

После проведения вакансионной и атомной релаксации, межатомные расстояния в области ГЗ могут существенно отличаться от равновесных. При этом встречаются не только области сжатия, но и области растяжения, т.е. структура границы зерен не является однородной. Поэтому для таких протяженных дефектов как ГЗ представляет интерес локальная энергия E_{Γ} , которая рассчитывалась как разность потенциальной энергии связи атомов расчетной ячейки, имеющей площадь основания в плоскости границы, равной площади приходящейся на один атом, и потенциальной энергии такого же числа атомов в идеальном кристалле. Результаты расчетов представлены в виде энергетических поверхностей (рис. 5).

Из рисунка видно, что энергия локализована в тонком слое вблизи геометрической плоскости ГЗ. Распределение энергии имеет существенно неоднородный характер – наряду с участками с низкой энергией выделяются резкие пики высокой энергии. Участки с низкой энергией характеризуют те области ГЗ, в которых

атомная плотность близка к плотности идеального кристалла. Энергетические пики соответствуют областям сжатия или растяжения.

Общие ГЗ имеют высокие значения пиков локальной энергии, (рис. 5 а). Структура энергетического рельефа является квазипериодической и хорошо согласуется с квазипериодическим расположением совпадающих узлов в плоскости общих границ зерен.

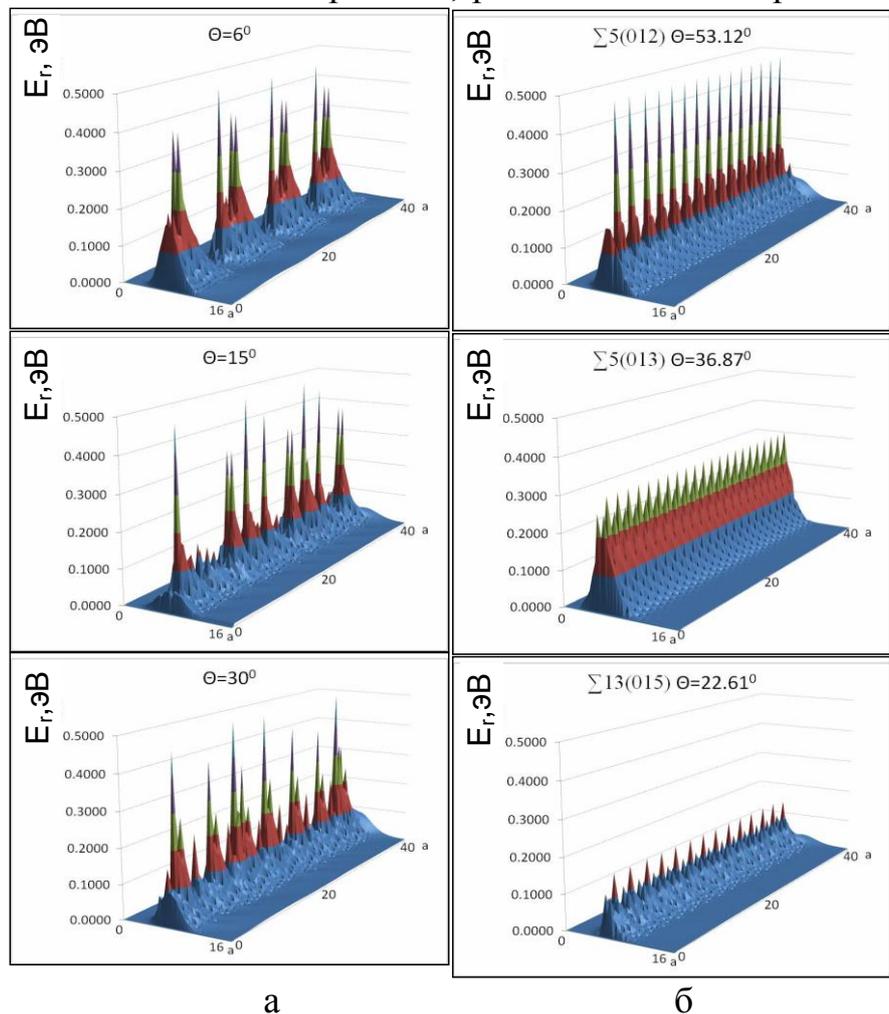


Рис. 5. Распределение энергии вдоль ГЗ

Локальная энергия специальных границ зерен имеет строго периодический характер (рис. 5 б). Период энергетической зависимости соответствует одной структурной единице специальной ГЗ. Распределение энергии в области специальных ГЗ более равномерное чем у общих ГЗ.

В настоящее время ГЗ рассматриваются как область, характеризующаяся некоторой шириной h . Значение h является важным параметром, в частности, входящим в уравнения, описывающие зернограничную диффузию. Также, величина h играет роль при взаимодействии ГЗ с точечными дефектами и образовании сегрегаций примесных атомов. Для специальных ГЗ можно ввести геометрическую ширину ГЗ как размер структурных единиц в направлении перпендикулярном плоскости ГЗ. Энергия позволяет более точно определить ширину слоя возмущенных атомов.

Используя полученное распределение энергии, можно определить ширину зернограничного слоя h как область, атомы которой имеют повышенную энергию по сравнению с идеальным кристаллом. В таблице 1 приведены значения ширины ГЗ, определяемой как зернограничный слой, энергия которого выше 0.1 эВ.

Необходимо отметить важную особенность – энергия, как параметр, не позволяет отличить область сжатия от области растяжения. Любое изменение межатомного расстояния относительно идеального приведет к увеличению энергии. Как сжатие, так и растяжение приводит к увеличению потенциальной энергии. Между тем, типы искажений представляют большой интерес при исследовании процессов диффузии и сегрегации примесей на ГЗ. Чтобы определить вид деформации

Таблица 1.

Геометрическая и энергетическая ширина границ зерен.

ГЗ	h , нм
6°	0.6
15°	0.6
30°	0.4
$\Sigma 5(012)$	0.2
$\Sigma 5(013)$	0.4
$\Sigma 13(015)$	0.3

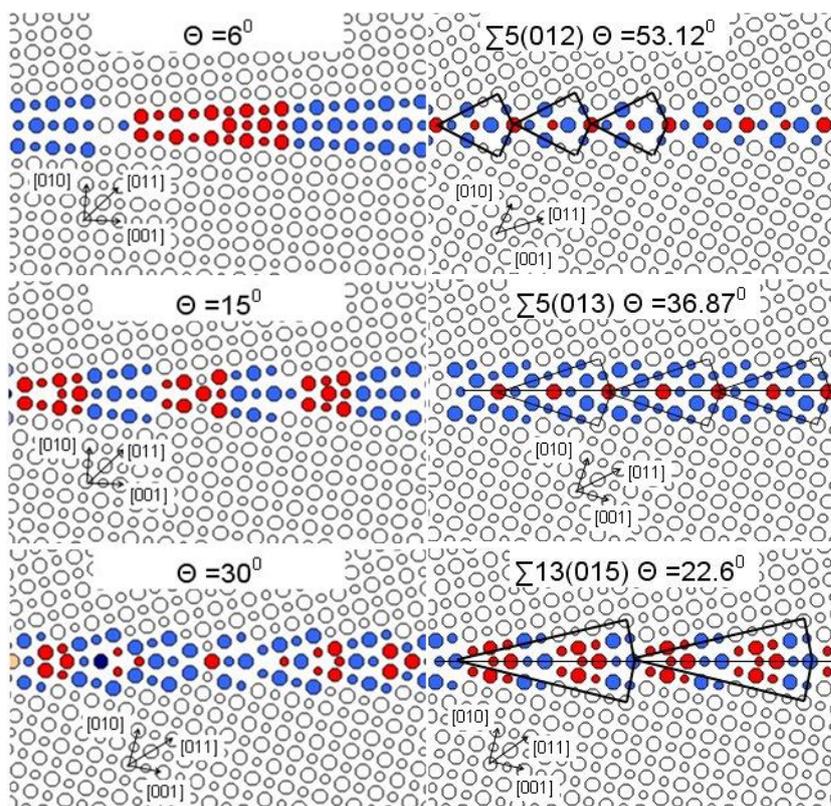


Рис. 6. Сжатие и растяжение в области ГЗ общего и специального типа.

ции, для каждого атома были рассчитаны расстояния до ближайших соседей, что позволило определить характер искажений в локальной области окружающей атом. Распределение деформаций в зернограничном слое приведено на рис. 6. Синим цветом обозначены атомы в области растяжения, красным – в области сжатия, белые – ненапряженные атомы.

Видно, что области сжатия всегда наблюдаются в совпадающих узлах, либо вблизи совпадающих узлов и в центре структурной единицы. Кроме того, области

сжатия находятся вблизи геометрической плоскости ГЗ, тогда как области растяжения располагаются на некотором расстоянии от плоскости ГЗ. Таким образом, в слое ГЗ имеются каналы с увеличенным межатомным расстоянием, которые могут служить путями облегченной диффузии. Величина

свободного объема в этих каналах может быть выше среднего значения для ГЗ в целом.

Свободный объем ΔV может быть определен как разность объемов материала, ограниченного поверхностью, охватывающий

участок границы содержащий определенное количество атомов, и совершенного кристалла содержащего то же количество атомов: $\Delta V = V - V_0$, где V – объем в области ГЗ, V_0 – объем в идеальной области зерна.

Поскольку выбор величины объема, в котором происходит подсчет атомов на ГЗ, во многом осуществляется произвольно, удобнее пользоваться относительным значением свободного объема $\Delta V/V_0$. Относительный свободный объем показывает процентное содержание (долю) избыточного объема в облас-

Таблица 2.
Средние значения
свободного объема для ГЗ.

ГЗ	Значение $\Delta V/V_0$
6°	0.07
15°	0.06
30°	0.05
$\Sigma 5(012)$	0.11
$\Sigma 5(013)$	0.08
$\Sigma 13(015)$	0.04

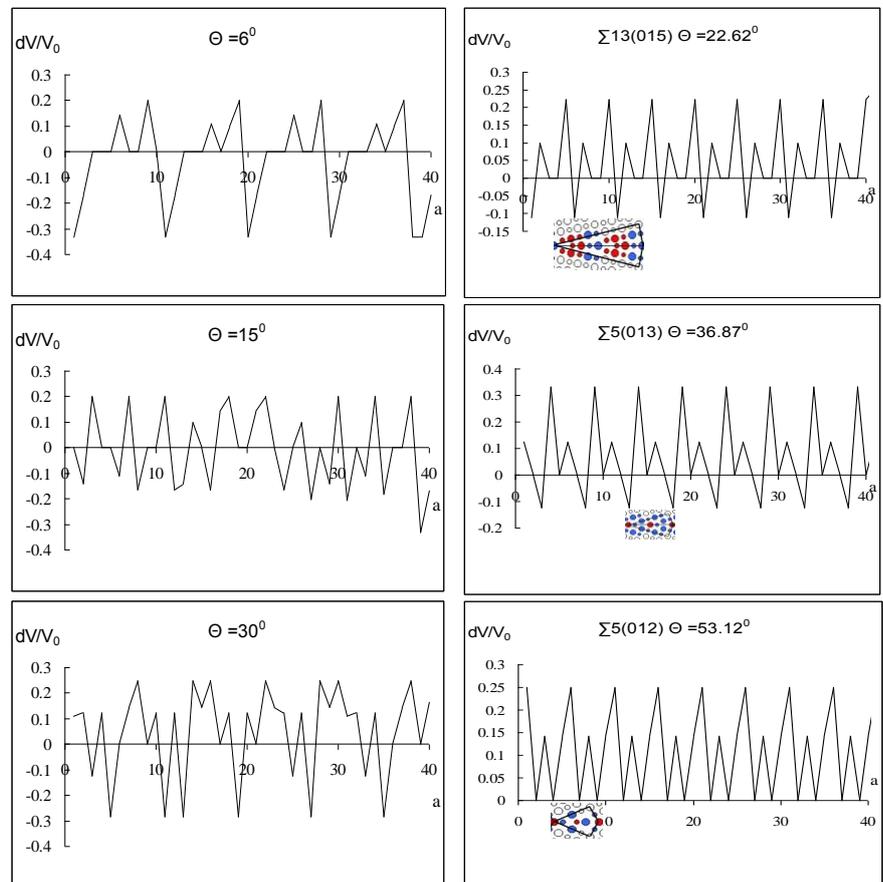


Рис. 7. Распределение относительного объема в области ГЗ

ти дефекта по сравнению с объемом, приходящимся на один атом в идеальной решетке. Средние значения свободного объема приведены в таблице 2. Существование областей сжатия и растяжения позволяет ввести локальный свободный объем. На рис. 7 представлены графики распределения локального свободного объема. На графиках можно выделить три типа состояния ГЗ: с нулевым свободным объемом, с избыточным свободным объемом (положительное значение $\Delta V/V_0$) и с недостаточным, стесненным свободным объемом (отрицательные значения $\Delta V/V_0$). Положительные значения соответствуют растяжению свободной решетки, отрицательные – сжатию.

В **четвертой главе** описаны исследования самодиффузии по ГЗ.

Известно три основных механизма зернограничной самодиффузии.

Вакансионный механизм. Вакансии мигрируют по местам атомов в структурной единице. Направления перескоков отражают атомную конфигурацию структурных единиц. Данный механизм реализуется в ГЗ с низким значением избыточного объема и достаточно однородным по распределению.

Миграция атомов осуществляется по распределенным (зернограничным) вакансиям, образование которых происходит за счет перестройки структуры ГЗ при тепловом движении атомов. Образование зернограничной вакансии может происходить в любой области структурной единицы, поэтому направления перескоков по распределенным вакансиям имеют хаотический характер.

Трубочный механизм. Этот механизм осуществляется по тем ГЗ в которых имеются каналы с повышенным, по сравнению со средним значением, локальным свободным объемом. Трубочный механизм может быть идентифицирован по преимущественной ориентации скачков атомов вдоль оси наклона ГЗ.

Для определения механизмов самодиффузии отслеживалось индивидуальное движение атомов. Направление и величина скачка представляется в виде отрезка, соединяющего начальное и конечное положения атома.

Для анализа всей совокупности перемещений атомов в работе использовался следующий прием: в течение некоторого интервала времени отслеживались все скачки атомов в области дефекта. Определялись координаты начального и конечного положения атомов. Затем, все отрезки совмещались точками своих начальных положений, в результате, получалась

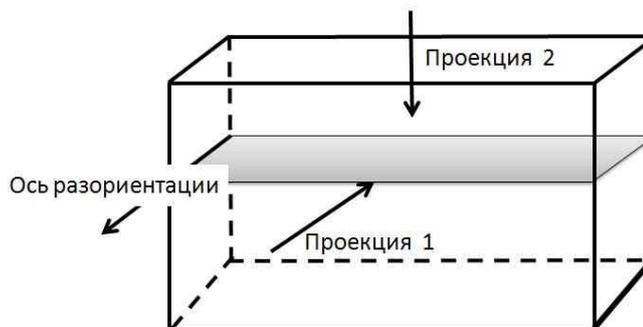


Рис. 8 Варианты проекций скачков атомов.

трехмерная фигура, дающая наглядное представление об анизотропии элементарных перескоков атомов в процессе диффузии. Чтобы получить более полное представление о диффузии треки проецировались на две плоскости: на плоскость перпендикулярную оси разориентации ГЗ и на плоскость границы (рис. 8).

Диаграмма перескоков в идеальном кристалле показана на рис. 9. Видно, что направления перескоков хорошо ориентированы. Обе проекции показывают одно и то же направление скачков – вдоль кристаллографического направления типа $\langle 110 \rangle$. Это соответствует вакансионному механизму диффузии. Небольшие отклонения от точных значений этих направлений связаны с тепловым движением атомов. Повышение температуры не изменяет направления перескоков атомов в идеальном кристалле, т.е. механизм диффузии в идеальном кристалле во всем интервале температур остается вакансионным.

На рис. 11 представлены диаграммы перескоков и траектории движения атомов в процессе низко- и высоко- температурной самодиффузии по границе зерен 6° .

В низкотемпературной области большая часть скачков совершается в плоскости границы вдоль ядер дислокаций – трубочная диффузия. Из рис. 11 (Проекция 2)

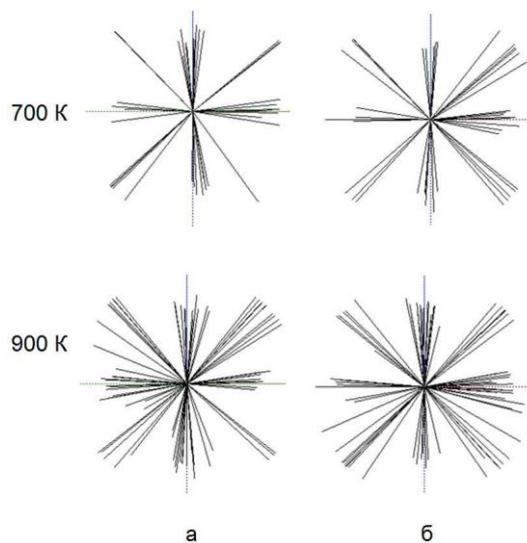


Рис. 9 Диаграммы перескоков атомов в идеальном кристалле проекция 1 (а) и проекция 2(б) при температуре 700 и 900К.

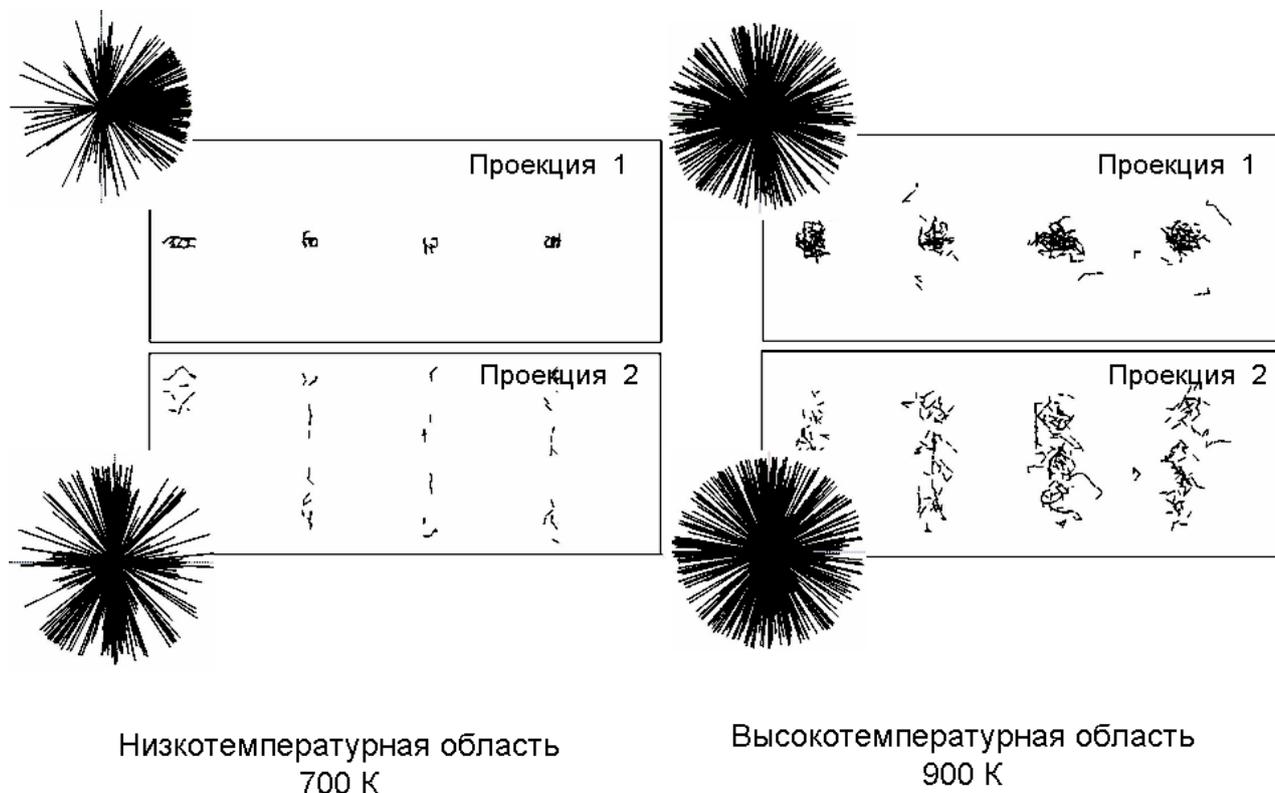


Рис. 11 Диаграммы и проекции перескоков атомов по ГЗ 6° при 700К и 900К.

видно, что количество скачков, направленных вдоль линий дислокаций существенно превышает число скачков в других направлениях. Эти данные показывают, что трубочная диффузия является доминирующим механизмом диффузии в низкотемпературной области.

В высокотемпературной области характер диффузии существенно не изменяется: трубочный механизм остается доминирующим

Самодиффузия по ГЗ 15° происходит аналогично ГЗ 6° . Хотя дислокации располагаются на значительно меньших расстояниях, их ядра не перекрываются и между ними остаются области идеального кристалла, в которых самодиффузия практически отсутствует.

Для ГЗ 30° (рис. 12) все направления перескоков практически равноправны. Движение атомов при самодиффузии по большеугловой ГЗ происходит как

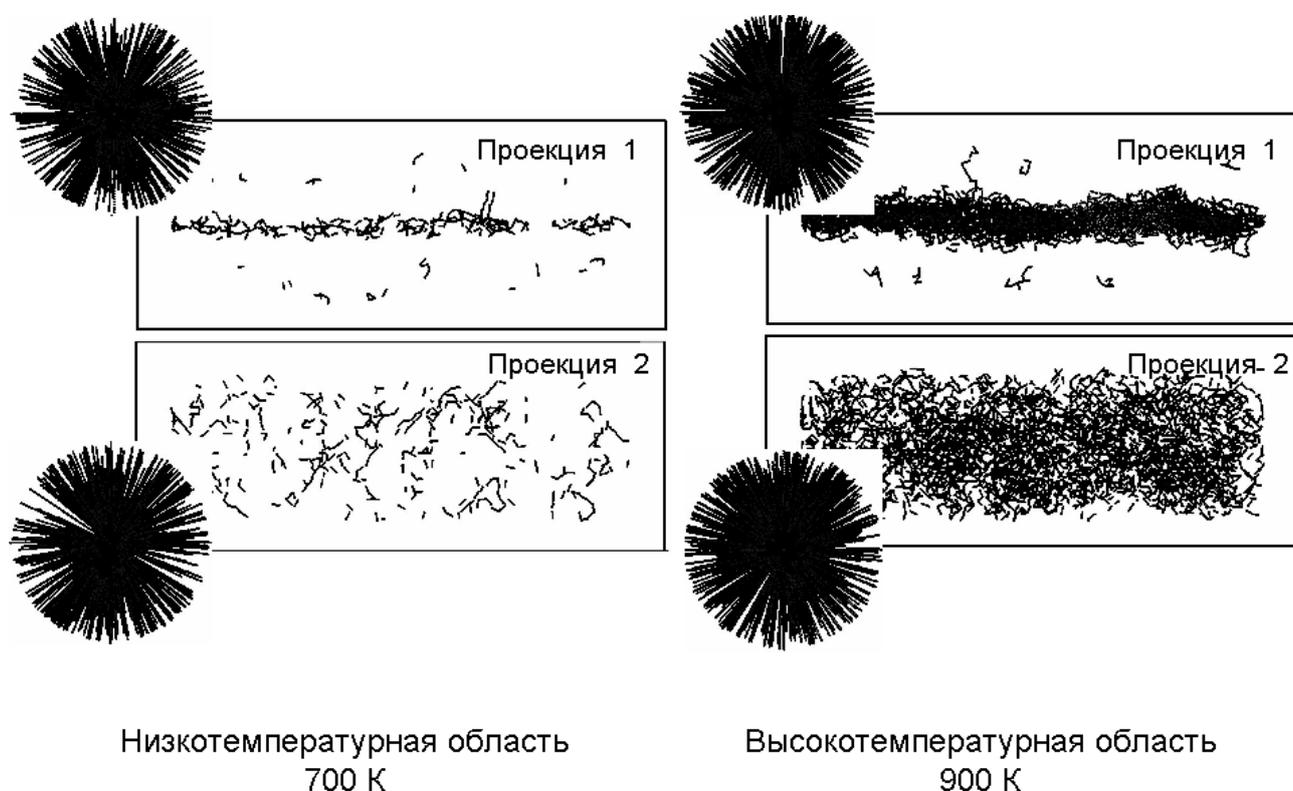


Рис. 12 Диаграммы и проекции перескоков атомов по ГЗ 30° при 700К и 900К.

в аморфном материале. Данный результат хорошо согласуется с имеющимися моделями ГЗ. Большеугловую ГЗ уже нельзя представлять как дислокационную систему. Ядра дислокаций перекрываются и образуют слой с достаточно однородными характеристиками в структуре которого отсутствует дальний порядок.

Специальная ГЗ $\Sigma 13(015)$ имеет наибольший период повторяемости среди исследованных специальных границ. Структурная единица имеет чередующиеся области сжатия и растяжения, которые можно рассматривать, как результат присутствия зернограничных дислокаций. Из проекций треков в низкотемпературной области (рис. 13) видно, что движение ориентировано вдоль зернограничных дислокаций и является трубочной диффузией. При высоких

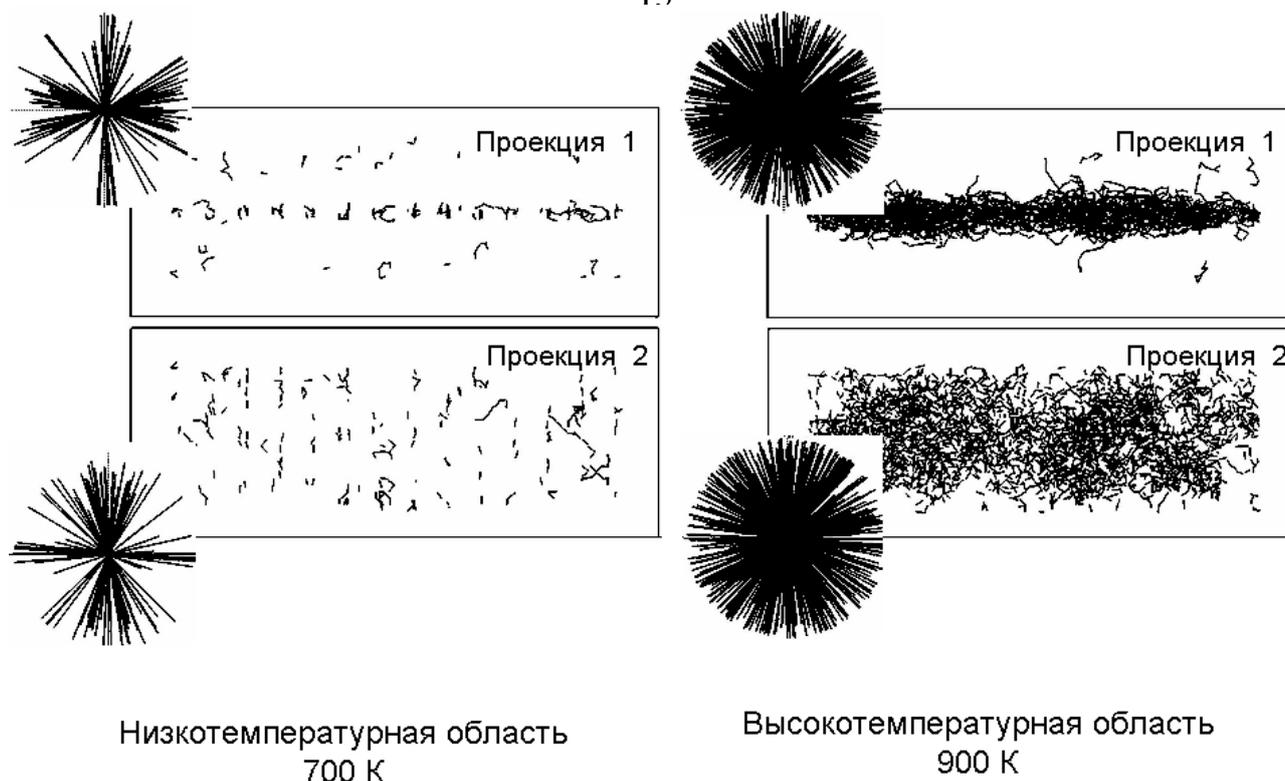


Рис. 13 Диаграммы и проекции перескоков атомов по ГЗ $\Sigma 13(015)$ при 700К и 900К.

температурах, выделенных направлений в движении атомов нет, перескоки носят хаотический характер, похожий на движение атомов по ГЗ общего типа. Существенно возрастает диффузионная ширина, что также сближает характер движения атомов для данной специальной границы, с движением атомов по границам общего типа. Таким образом, для данной ГЗ, в высокотемпературном интервале реализуется механизм самодиффузии по распределенным вакансиям.

Диаграммы и проекции перескоков для ГЗ специального типа $\Sigma 5(013)$ представлены на рис. 14.

Специальные ГЗ имеют более упорядоченную структуру по сравнению с ГЗ общего типа. Для $\Sigma 5(013)$ движение имеет кристаллографический характер в области границы. При низких температурах перескоки происходят в тех-же направлениях, как и в идеальном кристалле, т.е самодиффузия происходит по вакансионному механизму. Однако, при высоких температурах все направления перескоков являются равноправными, что свидетельствует об аморфизации структуры. По характеру перескоков, данная специальная ГЗ при высоких температурах становится схожей с ГЗ общего типа.

Таким образом, можно сделать вывод, что при низких температурах для данной границы характерен вакансионный механизм, а при высоких на него накладывается механизм по зернограничным вакансиям.

Наиболее правильную структуру по сравнению с другими границами с осью разориентации $[100]$ имеет $\Sigma 5(012)$. Поэтому можно ожидать, что и диф-

фузия осуществляется по вакансионному механизму. Диаграммы и проекции перескоков для ГЗ специального типа $\Sigma 5(012)$ представлены на рис. 15.

При низких температурах перескоки происходят в тех-же направлениях, как и в идеальном кристалле. Наблюдается явно выраженное преимуществен-

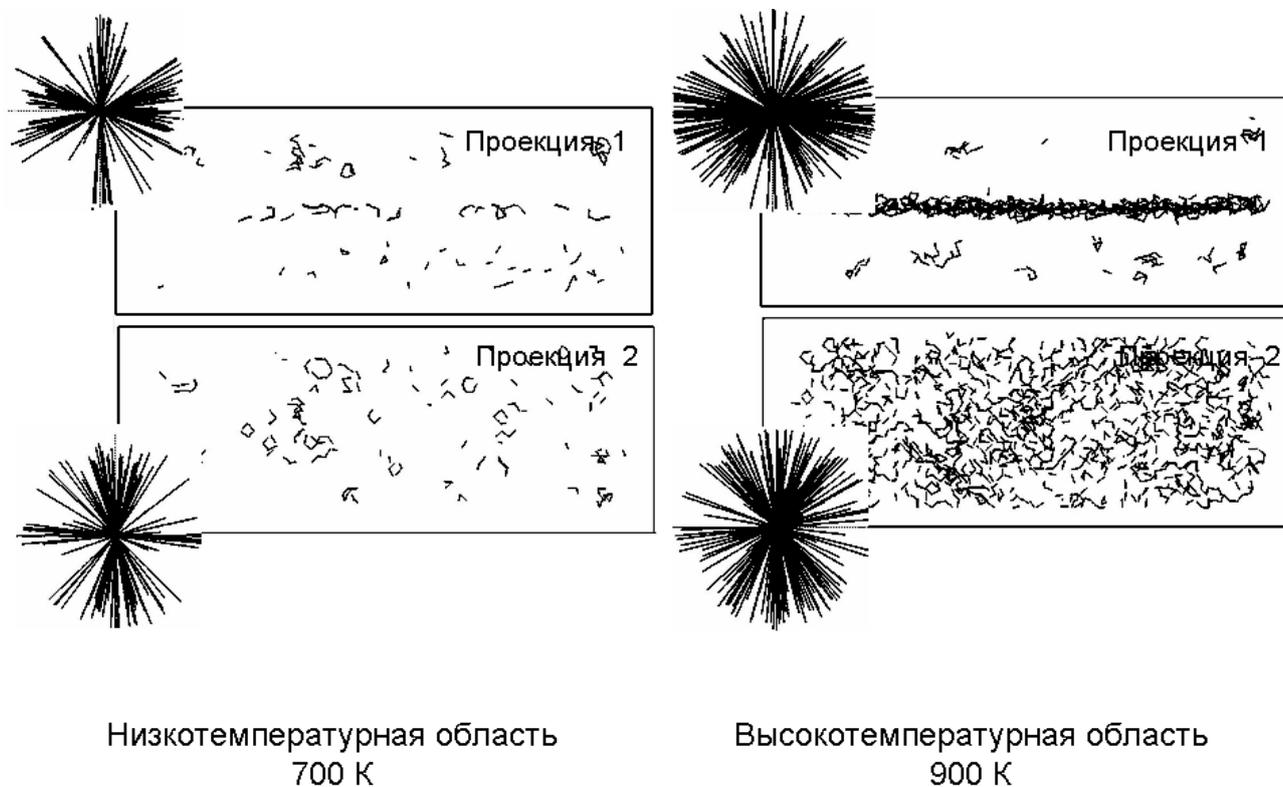


Рис. 14 Диаграммы и проекции перескоков атомов по ГЗ $\Sigma 5(013)$ при 700К и 900К.

ное направление перескоков вдоль плоскости границы. Проекция 2 на плоскость границы также показывает высокую кристалличность атомных перескоков. Направления перескоков близки к кристаллографическим направлениям типа $[110]$, что позволяет предположить такой же механизм самодиффузии как и в идеальном кристалле то есть вакансионный механизм. Нагрев увеличивает хаотическую компоненту перескоков, однако, преимущественное движение вдоль направлений $[110]$ сохраняется

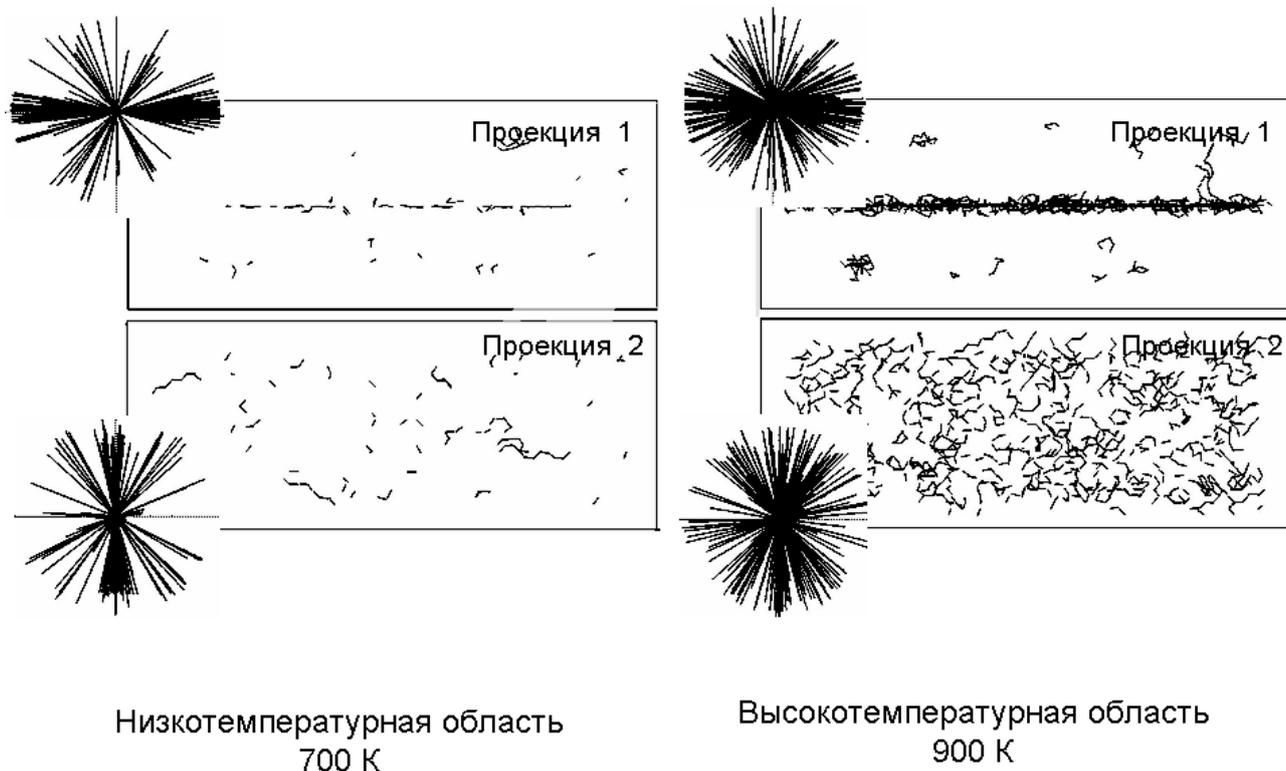


Рис. 15 Диаграммы и проекции перескоков атомов по ГЗ $\Sigma 5(012)$ при 700К и 900К.

По исследованиям диаграмм перескоков, а также траекторий движения атомов, была составлена итоговая таблица предпочтительных механизмов самодиффузии для ГЗ общего и специального типа, представленная в таблице 3. Использовались следующие обозначения: В – вакансионная диффузия, Т – трубчатая диффузия, ЗГВ – диффузия по зернограничным вакансиям.

Траектории движения атомов по ГЗ не дают достаточно полного представления о механизмах самодиффузии. Необходимо дополнительно провести сопос-

Таблица 3.
Преобладающие механизмы самодиффузии для низко- и высокотемпературных областей

Тип ГЗ	Низкотемпературная область (700 К)		Высокотемпературная область (900 К)	
	Диаграммы	Проекция треков	Диаграммы	Проекция треков
Идеальный кристалл	В	В	В	В
6°	Т	Т	ЗГВ	Т
15°	Т	Т	Т+ЗГВ	Т
30°	ЗГВ	ЗГВ	ЗГВ	ЗГВ
$\Sigma 13(015)$	В	Т	ЗГВ	ЗГВ
$\Sigma 5(013)$	В	В	ЗГВ	В+ЗГВ
$\Sigma 5(012)$	В	В	ЗГВ	В+ЗГВ

тавление с такими характеристиками самодиффузии как энергия активации движения атомов по ГЗ и коэффициентом диффузии. Параметры самодиффузии находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу.

Температурная зависимость коэффициента диффузии D_{GB} выражается следующим уравнением:

$$D_{GB} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, Q – энергия активации, D_0 – константа, предэкспоненциальный множитель.

На рис. 16 приведены температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной и объемной самодиффузии в алюминии. Видно, что графики имеют излом при некоторой температуре, приблизительно соответствующей 750 К. Различный наклон графиков можно интерпретировать как смену механизма зернограничной самодиффузии при нагреве. По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограничной самодиффузии для низкотемпературной и высокотемпературной областей. Значения параметров самодиффузии – предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации Q – приведены в таблице 4. В которой также приведены коэффициенты самодиффузии D_{GB} , определенные для двух температур 700К и 900К, соответствующих низкотемпературному и высокотемпературному интервалу самодиффузии.

Видно, что рассчитанные значения характеристик самодиффузии для идеального кристалла Al хорошо согласуются с экспериментом. Рассчитанная энергия активации самодиффузии $Q = 119,5$ кДж/моль имеет близкую величину с экспериментальными значениями активации диффузии в Al. Также хорошо совпадают рассчитанные и экспериментальные значения коэффициентов диффузии. Хорошее совпадение рассчитанных параметров самодиффузии с экспериментальными значениями, для идеального кристалла, позволяет надеяться на получение правильных результатов при исследовании процессов самодиффузии по ГЗ.

В низкотемпературном интервале энергия активации зернограничной самодиффузии для всех ГЗ, кроме $\Sigma 5$ имеют низкие значения 14.4 – 23.0 кДж/моль, что является характерным для трубочной диффузии. Правильная структура ГЗ

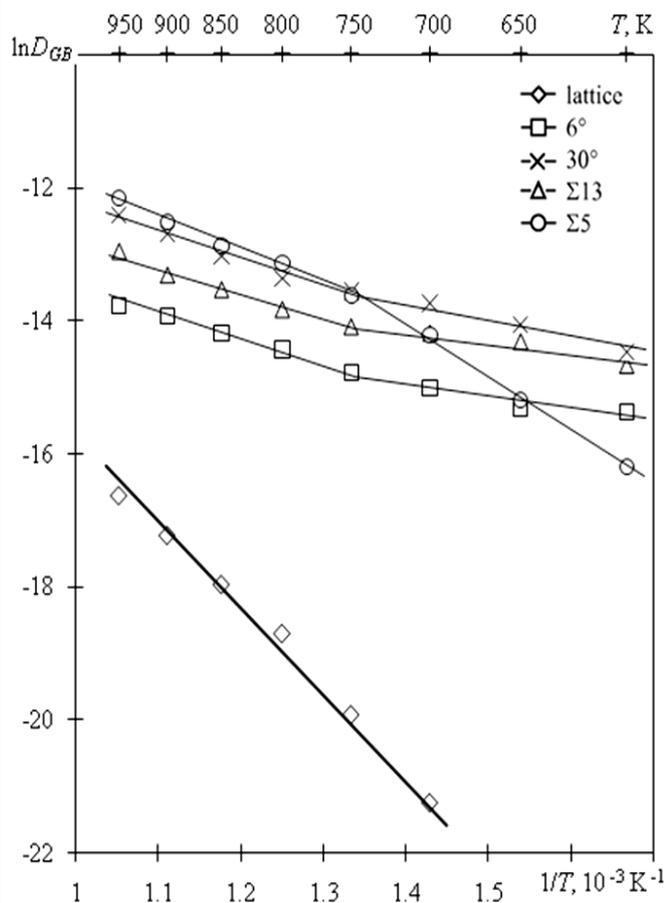


Рис. 16. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии

Σ и высокая энергия активации 65.4 кДж/моль, позволяют предположить вакансионный механизм самодиффузии. В высокотемпературном интервале значения энергии активации для всех ГЗ сближаются и находятся в интервале 28.3 – 41.5 кДж/моль, что позволяет предположить самодиффузию по зернограничным вакансиям.

Таблица 4.
Характеристики зернограничной самодиффузии

Тип ГЗ	Низкотемпературная область				Высокотемпературная область			
	D_0 , см ² /с	Q		D_{GB} , см ² /с при 700 К	D_0 , см ² /с	Q		D_{GB} , см ² /с при 900 К
		кДж/моль	эВ			кДж/моль	эВ	
Идеальный кристалл	0.33	119.5	1.24	$5.9 \cdot 10^{-10}$	0.33	119.5	1.24	$3.3 \cdot 10^{-8}$
6°	$4.2 \cdot 10^{-6}$	15.3	0.16	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	28.3	0.29	$8.9 \cdot 10^{-7}$
30°	$5.3 \cdot 10^{-5}$	23	0.24	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	40.2	0.42	$3.1 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma 13$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	14.4	0.15	$6.8 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	35.8	0.37	$1.6 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma 5$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	65.4	0.68	$6.7 \cdot 10^{-7}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	41.5	0.43	$3.7 \cdot 10^{-6}$

Совокупность результатов моделирования позволила выявить следующие закономерности самодиффузии по ГЗ наклона разного типа в алюминии. Установлено, что в алюминии существуют два температурных интервала, отличающихся преобладающим механизмом самодиффузии. Граница интервалов соответствует температуре близкой к 750 К. При достижении этой температуры правильная атомная структура ГЗ разрушается, область границы аморфизируется. Это приводит к изменению механизма зернограничной самодиффузии.

Малоголовые ГЗ имеют трубочный механизм самодиффузии в низкотемпературной и высокотемпературной области, однако в высокотемпературной области, при сохранении локализации движения вдоль ядер дислокаций, наблюдается существенный вклад хаотической компоненты. Большеуголовые ГЗ общего типа в низкотемпературном интервале имеют трубочный механизм самодиффузии, а в высокотемпературном – по распределенным вакансиям.

Среди специальных ГЗ особое поведение характерно для специальной границы $\Sigma 5$. Обладая наименьшим периодом повторяемости, данная граница имеет высокую когерентность сопряжения зерен. Самодиффузия по специальным ГЗ $\Sigma 5$ в низкотемпературном интервале идет по вакансионному механизму. В высокотемпературном интервале правильная структура ГЗ $\Sigma 5$ разрушается за счет образования распределенных вакансий и наблюдается смешанный механизм самодиффузии (вакансионный и по распределенным вакансиям). Самодиффузия по другим специальным ГЗ с $\Sigma > 5$ идет по трубочному механизму в низкотемпературной области и по распределенным вакансиям в высокотемпературной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krakow W. Structural multiplicity observed at a $\Sigma 5/[001]$ $53,1^\circ$ tilt boundary in gold // *Phil. Mag. A.* – 1991. – V.63, N2. – P.233-240.
2. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. - М.: Металлургия, 1980. - 156 с

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Разработана модель равновесных ГЗ наклона, атомная структура которых формируется путем удаления и (или) введения атомов в область ГЗ в модели РСУ. Полученные структурные единицы хорошо согласуются с электронномикроскопическими изображениями высокого разрешения.
2. Исследована тонкая структура общих и специальных ГЗ наклона. Выявлены области локального сжатия и растяжения, а также распределение потенциальной энергии и свободного объема вдоль ГЗ. Показано, что характер распределения свободного объема и потенциальной энергии существенно зависит от конкретной ГЗ. Определена ширина ГЗ, как область локализации энергии.
3. Рассчитаны зависимости энергии ГЗ от угла разориентации для трех осей [100], [110] и [111]. Показано, что эти зависимости имеют подобный вид и близкие значения энергии. Специальные ГЗ не являются энергетически выделенными, за исключением границ с малым значением Σ : $\Sigma 5(013)$, $\Sigma 11(113)$, $\Sigma 3(112)$.
4. Проведено исследование механизмов зернограницной самодиффузии в алюминии. Обнаружено три типа перескоков, соответствующих следующим механизмам самодиффузии: вакансионному, трубочному и по распределенным вакансиям.
5. Показано, что в алюминии существуют два температурных интервала, отличающихся преобладающим механизмом самодиффузии. Граница интервалов соответствует температуре близкой к 750 К. Малоугловые ГЗ имеют трубочный механизм самодиффузии в низкотемпературной и высокотемпературной области. Большеугловые ГЗ общего типа в низкотемпературном интервале имеют трубочный механизм самодиффузии, а в высокотемпературном – по распределенным вакансиям. Самодиффузия по специальным ГЗ $\Sigma 5$ в низкотемпературном интервале идет по вакансионному механизму, в высокотемпературном – смешанный механизм (вакансионный и по распределенным вакансиям). Самодиффузия по специальным ГЗ с $\Sigma > 5$ идет по трубочному механизму в низкотемпературной области и по распределенным вакансиям в высокотемпературной области.
6. Определены параметры зернограницной самодиффузии. Коэффициент зернограницной самодиффузии на три порядка в низкотемпературной и на два порядка в высокотемпературной области выше, чем в объеме кристалла. Энергия активации вакансионной самодиффузии имеет величину

119.5 кДж/моль, трубочной самодиффузии – около 15 кДж/моль. Энергия активации самодиффузии по распределенным вакансиям зависит от структуры ГЗ и имеет величину от 20 до 40 кДж/моль.

ПУБЛИКАЦИИ.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Моделирование процессов диффузии в металлических кристаллах, содержащих границу зерен на-клона, методом молекулярной динамики // Свидетельство о гос. регистра-ции программы для ЭВМ №2009612475. Зарегистрировано 18.05.09
2. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Компьютерное моделирова-ние внутренних поверхностей раздела в металлах и сплавах // Известия вузов. Физика - 2010, - Т.53, №3/2. - С.82-87
3. Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов, А.В. Векман Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // Известия Алтайского государственного университета. - 2010. - №1.2 - С.158-161
4. А.В. Векман, Н.В. Адарич, А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, Л.Н. Агейкова, Моделирование зерен нанометрового размера в металлической матрице // Фундаментальные проблемы современного материаловедения Барнаул, 2011. - Т. 8, № 2. - С. 24-27

Другие публикации:

1. А.С. Драгунов, А.В. Векман Программный комплекс для моделирования поверхностей раздела в металлах и сплавах с гцк-решеткой // Сборник докладов 4-й Всероссийская НТК НиМ-2007, г. Барнаул, АлтГТУ, апрель, 2007 г.
http://edu.secna.ru/publish/gorizonty_obrazovania/2007/n9/nim2007/nm.pdf
С.4-5
2. Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман, А.С. Драгунов Эффекты плавления метал-лов по границам зерен. // Труды 4-й Всероссийской конференции «ФСМиС-4» 21-22 ноября 2007г. Екатеринбург, 2007.-С.216-217
3. А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов Атомная структура границ раздела в слоистых материалах в диапазоне температур от 0 К до плавлени-я. // Труды Международной конф. «НПМ-2007» 9-12 октября 2007.- Волгоград.-С. 131-132
4. Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман, А.С. Драгунов Структурные превращения при нагреве в металлах, содержащих границы зерен. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2007. №4. С.108-113
5. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман, А.Е. Грищенко Компьютер-

- ное моделирование атомной структуры покрытий, нанесенных на монокристаллическую подложку // Материалы всероссийской научно-практической конференции «ЭЭТПЭ-2007».-17-20 октября 2007г.- Барнаул.-2007. – С.14-15
6. А.В. Векман, А.С. Драгунов, Н.В. Адарич, Б.Ф. Демьянов Энергетический спектр границ зерен наклона в алюминии // Ползуновский альманах , 2008. – №3. – С.49-52
 7. А.С. Драгунов, А.В. Векман Диффузионная подвижность вакансий вблизи границ зерен при температуре близкой к температуре плавления // Тезисы докладов IV международной школы-семинара «СВС-2008». 23-27 сентября 2008г. – Барнаул. – С.38-40
 8. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Температурная зависимость самодиффузии по границам зерен в алюминии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2009. Т.6, №1. С.96-100
 9. А.С. Драгунов, Н.В. Адарич, И.В.Пономаренко Энергия несимметричных границ зерен наклона в алюминии // Горизонты образования, 2009, вып. 11. <http://edu.secna.ru/media/f/visika2.pdf> , С.5-6
 10. А.В. Векман, А.С. Драгунов, Н.В. Адарич Компьютерное моделирование внутренних поверхностей раздела в металлах и сплавах // Тезисы докладов II Всероссийской конференции ММПСН-2009, 28-30 мая 2009 г., Москва, С.146-147
 11. А.С. Драгунов, И.В.Пономаренко, Б.Ф. Демьянов Некоторые алгоритмы компьютерного моделирования диффузионных процессов вблизи тройных стыков границ зерен // Тезисы докладов II Всероссийской конференции ММПСН-2009, 28-30 мая 2009 г., Москва, С.148-149
 12. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Закономерности самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии // Тезисы докладов VI Международной конференции ММ-2009, 7-10 июня 2009 г., Тирасполь, С.70-71
 13. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Моделирование процессов самодиффузии по границам зерен // Сборник докладов Международной научной конференции Актуальные проблемы физики твердого тела 20-23 октября 2009 г., Минск Том 3. http://www.physics.by/e107_files/mono/2book2009_pdf/3st_59.pdf
 14. А.С. Драгунов, Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман Энергия Симметричных границ зерен наклона в алюминии // Ползуновский альманах , 2009. – №3. Том 2. – С.133-135
 15. А.С. Драгунов, И.В.Евтушенко, С.В. Осецкий Компьютерный эксперимент при изучении диффузии атомов по границам зерен в

- металлических кристаллах// Горизонты образования, 2010, вып. 12. <http://edu.secna.ru/media/f/nmitip.pdf> , С.31-33
16. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Драгунов А.С. Атомная структура и свойства границ зерен в металлах // НАУКА – АЛТАЙСКОМУ КРАЮ Сборник научных статей по результатам научно-исследовательских работ Барнаул, 2010 Выпуск 4. С. 208-216
17. Н.В. Адарич, А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов, И.В. Пономаренко Энергетический спектр несимметричных границ зерен наклона // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2010. Т.7, №4. - С.93-97
18. А. В. Векман, Н. В. Адарич, А. С. Драгунов, Б. Ф. Демьянов, Л. Н. Агейкова Моделирование зерен нанометрового размера в металлической матрице.// Вестник Югорского государственного университета 2011 г. Выпуск 2 (21). С. 3–7
19. А.С. Драгунов Б.Ф. Демьянов А.В. Векман Теоретическая модель границ зерен наклона общего и специального типа для ГЦК кристаллов. // Ползуновский альманах , 2011. – №4. – С.29-31

Подписано в печать 26.01.2012. Формат 60x84 1/16.
Печать – цифровая. Усл.п.л. 1,39.
Тираж 100 экз. Заказ 2012 - 52

Отпечатано в типографии АлтГТУ,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.: (8–3852) 29–09–48

Лицензия на полиграфическую деятельность
ПЛД №28–35 от 15.07.97 г.