

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ДВУМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ Ni_3Al

М.Д. Старостенков, М.Б. Кондратенко, Г.М. Полетаев, Н.Б. Холодова
Д.М. Старостенков, Н.Ф. Денисова

Структурное состояние конденсированных сред характеризуется определенными параметрами порядка. Это, прежде всего, параметры ближнего и дальнего порядка. Параметры дальнего порядка определяют трансляционное упорядочение системы на атомном уровне. Параметры ближнего порядка характеризуют порядок в распределении соседей в ближнем окружении каждого атома [1]. Только в случае идеального кристаллического состояния при 0 К параметр дальнего порядка равен единице (приближение Брега-Вильямса), при этом и параметры ближнего порядка достигают максимальной величины. Такое состояние кристаллической решетки в металлах и сплавах возможно только в случае идеального распределения электронной плотности. В противном случае может происходить и нарушение порядка на спиновом уровне. При повышении температуры структурный порядок в распределении атомов по узлам кристаллической решетки может нарушаться за счет хаотических тепловых колебаний атомов. При этом ближний порядок может оказаться отличным от единицы, тогда как дальний порядок в целом может не нарушаться. С ростом температуры возрастает интенсивность колебаний атомов относительно узлов кристаллической решетки и геометрический порядок в ближайшем окружении каждого атома нарушается во времени. Разогретое твердое тело представляется системой атомов с топологией регулярной решетки, но со случайным изменением межатомных расстояний. Согласно [1] такие системы лучше всего описывать в терминах беспорядка замещения или образования и аннигиляции близкорасположенных пар Френкеля. При этом предполагается, что случайной переменной является смещение каждого атома из узла кристаллической решетки, что соответствует теории спектрального беспорядка в системе фононных мод [1]. При повышении температуры до температуры плавления амплитуды случайных смещений атомов могут оказаться настолько значительными, что возникающие динамические пары Френкеля не успевают рекомбинировать. Образуются вакансии и

межузельный атом [2], которые начинают разрушать структурный дальний порядок кристаллической решетки. При достижении определенной концентрации вакансий $10^{-1} - 10^{-2}$ система переходит в состояние расплава, характеризующееся отсутствием дальнего порядка, ближним порядком, соответствующим состоянию расплава. При этом в динамике возможно возникновение локального кластерного порядка в малых объемах. При наличии дефектов – точечных, дислокаций, межфазных границ – процесс разрушения дальнего порядка начинается при более низких температурах, по сравнению с температурами плавления.

В случае упорядоченного сплава или интерметаллида порядок в системе характеризуется структурными и сверхструктурными параметрами порядка [3]. Сверхструктурный порядок разрушается при более низких температурах по сравнению со структурным. По механизму беспорядка замещения компонентов А и В происходит их обмен местами по подрешеткам А и В. По такому механизму происходит изменение сверхструктурного дальнего порядка, который стремится к нулю при приближении к температуре фазового перехода порядок – беспорядок. При этом структурный или кристаллический дальний порядок может не меняться. В динамике при таких температурах в системе могут возникать области с локальным порядком, соответствующим определенному типу сверхструктуры [4, 5]. В интерметаллидах за счет выигрыша в энергии связи пар атомов АВ по сравнению с парами АА и ВВ ближний порядок может сохраняться даже выше температуры плавления.

В настоящей работе исследуется изменение порядка в изначально идеальных кристаллах чистых никеля и алюминия и интерметаллида Ni_3Al , после разогрева их до температур плавления, последующей закалки до 0 К, когда система расслаивается на отдельные зерна (нанозерна). Затем после закалки система подвергается рекристаллизационному отжигу при определенной температуре в течение некоторого времени вплоть до восстановления исходного порядка.

Модель компьютерного эксперимента

По методике, описанной в [6] исследование выполнено на примере двумерных кристаллов чистых металлов Ni и Al с упаковкой атомов, соответствующей плоскости {111}ГЦК решетки. Упаковка атомов компонент в интерметаллиде соответствовала плоскости {111} сверхструктуры L₁₂. Расчетный блок кристалла представлялся упаковкой 1600 атомов, за пределами которого накладывались периодические граничные условия. С целью ускорения процессов структурно-фазовых превращений в расчетный блок кристалла вводилась одиночная вакансия, что соответствовало концентрации 6·10⁻⁴. Кристалл импульсно разогревался до температуры, превышающей температуру плавления и выдерживался в течение некоторого

времени так, чтобы после выполнения процедуры закалки структура представлялась состоящей из отдельных блоков (или зерен) с определенной кристаллогеометрической ориентацией. Затем полученная структура вновь разогревалась до некоторой температуры, меньшей, чем температура плавления. Структурные изменения при этой температуре исследовались последующей закалкой кристалла до 0 К за счет диссипации кинетической составляющей энергии за пределы расчетного блока кристалла. При этом «динамическая» структура кристалла, подвергнутого отжигу в течение некоторого заданного времени запоминалась, и эксперимент продолжался в течение следующего интервала времени до тех пор, пока не наступала полная рекристаллизация

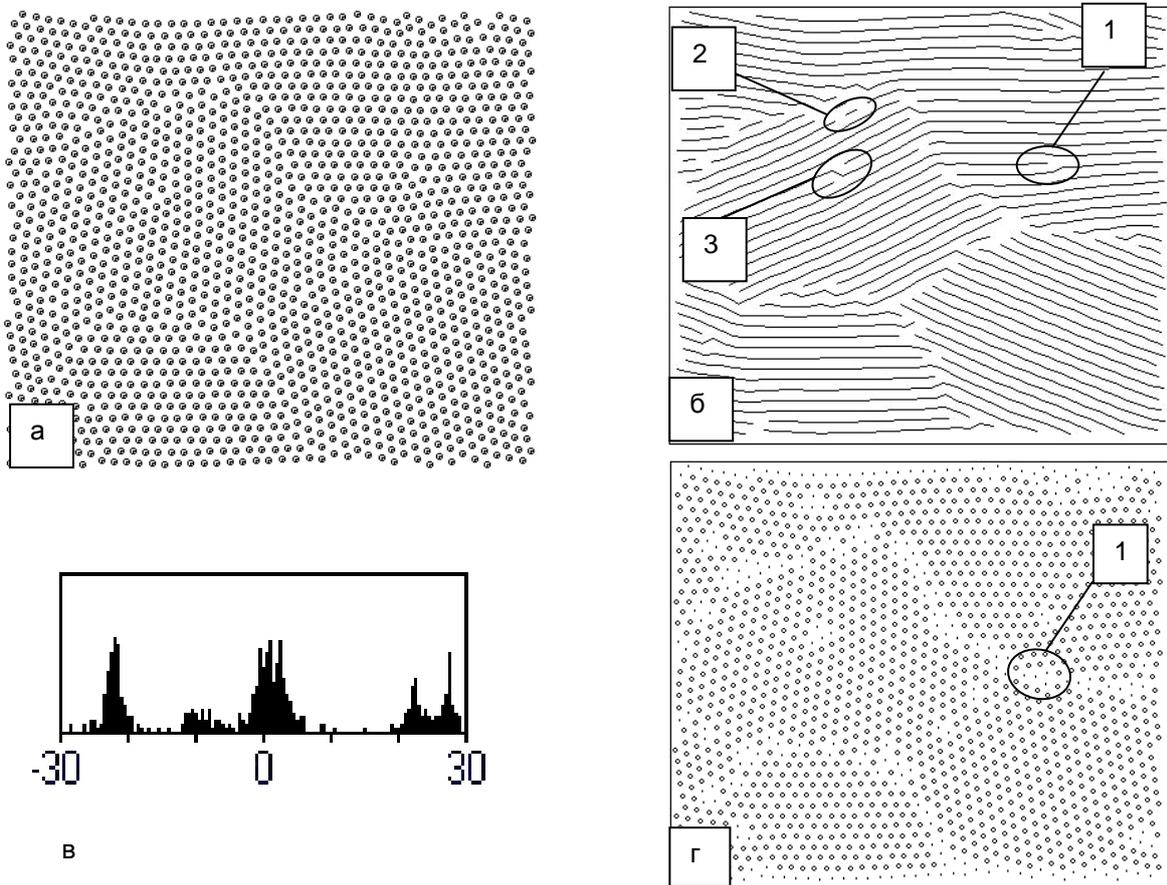


Рисунок 1 – Картины структурных изменений в чистом Al при T=1800K; а) структура кристалла, - атомы Al; б) плотноупакованные атомные ряды, линиями показаны направления рядов. 1 – дислокация, 2 – дислокационная петля, 3 – дислокационный диполь; в) распределение плотноупакованных атомных рядов в интервале от -30° до +30°; г) распределение фаз по ближайшему порядку, ○ - фаза чистого Al по ближайшему порядку, ◇ - области разрушения ближнего кристаллического порядка, 1 - зернограничная дислокация

**Рекристаллизация
в чистых металлах Ni и Al**

Компьютерный эксперимент показал, что для получения значительных структурных изменений в исследуемых двумерных кристаллах при импульсном разогреве до температуры плавления требуется выдерживать материал в течение значительного интервала компьютерного времени. При этом возрастают элементы случайности и накапливаются возможные ошибки итераций [7]. Поэтому кристалл чистого металла разогревался импульсно до температуры, превышающей температуру плавления. В случае чистого алюминия при его импульсном разогреве в течение 100 пс до температуры 1800 К и последующей закалке до 0 К расчетный блок кристалла разделился на отдельные разориентированные зерна (рисунок 1а). Внутри зерен и по их границам присутствуют дислокации и дислокационные петли (рисунок 1б). Степень отклонения от стартовой идеальной упаковки атомных рядов характеризует распределение плотноупакованных атомных рядов в интервале от -30° до $+30^\circ$ (рисунок 1в). По картине ближнего порядка (рисунок 1г) вблизи каждого атома можно проследить структуру и протяженность межзеренных границ. Межзеренные границы характеризуются наличием зернограничных дислокаций.

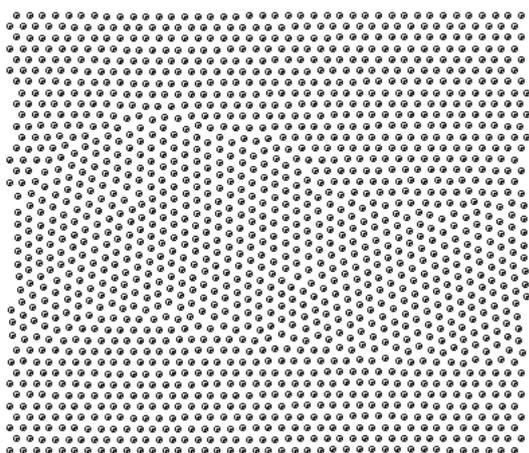


Рисунок 2 – Структура кристалла чистого Al после отжига при температуре 100K в течение 50пс

Их протяженность колеблется в пределах от одного до четырех ближайших межатомных расстояний. Вдоль границы зерна возрастает концентрация вакансий и межузельных атомов. Все эти дефекты являются неравновесными. При последующем отжиге системы в течение 50 пс при температуре 100 К в основном восстанавливается структура первоначально заданного идеального кристалла (рисунок 2).

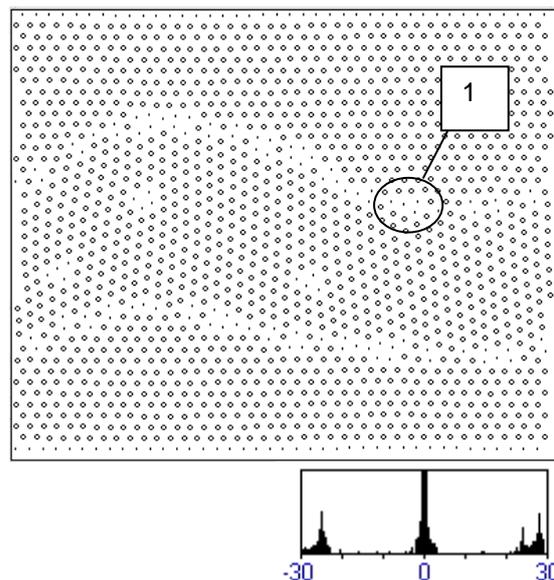


Рисунок 3 – Картина распределения фаз по ближнему порядку в чистом Al при $T=100K$ и времени 50пс. 1 – зернограничная дислокация. \diamond – фаза чистого Al по ближнему порядку. Внизу дана картина распределения атомных рядов в интервале углов от -30 до $+30^\circ$

Здесь выделяются два зерна, разориентированные одно относительно другого на 30° . По-видимому, рекристаллизация при этой температуре осуществляется за счет «переползания» или «прорастания» дислокаций из отдельного зерна кристалла в другое за счет рекомбинации вакансий и межузельных атомов вдоль границ зерен, действия вакансионного и краудсионного механизмов.

Структура межзеренной границы видоизменяется. В ней также присутствуют зернограничные дислокации. Граница пересыщена зернограничными неравновесными парами Френкеля (рисунок 3).

При повышении температуры до 200K продолжается «поедание» зерна, расположенного в центре расчетного блока (рисунок 4).

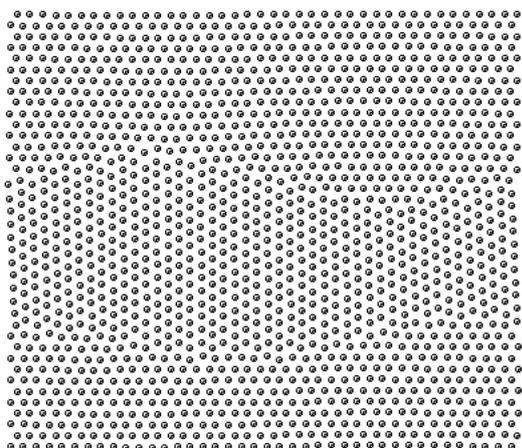


Рисунок 4 – Картина изменения структуры кристалла Al при $T=200\text{K}$ в течение 50 пс

Основные механизмы рекристаллизации те же, что и при температуре 100 К. При повышении температуры отжига до 300 К идеальная структура кристалла полностью восстанавливается в течение 50 пс (рисунок 5).

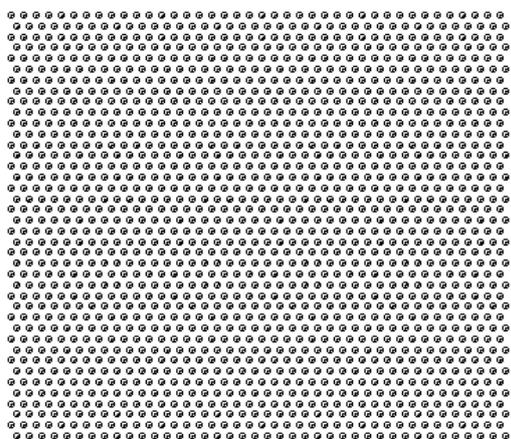


Рисунок 5 – Изображение структуры кристалла чистого Al, температура отжига 300K, время отжига 50 пс

В случае чистого никеля распад идеального расчетного блока кристалла на отдельные зерна произошел при импульсном разогреве до температуры 2300 К в течение 100 пс компьютерного времени. Картины изменения структуры после проведения закалки представлены на рисунке 6а. Распределение плотноупакованных атомных рядов в интервале углов от -30° до $+30^\circ$ представлено на рисунке 6 б, в.

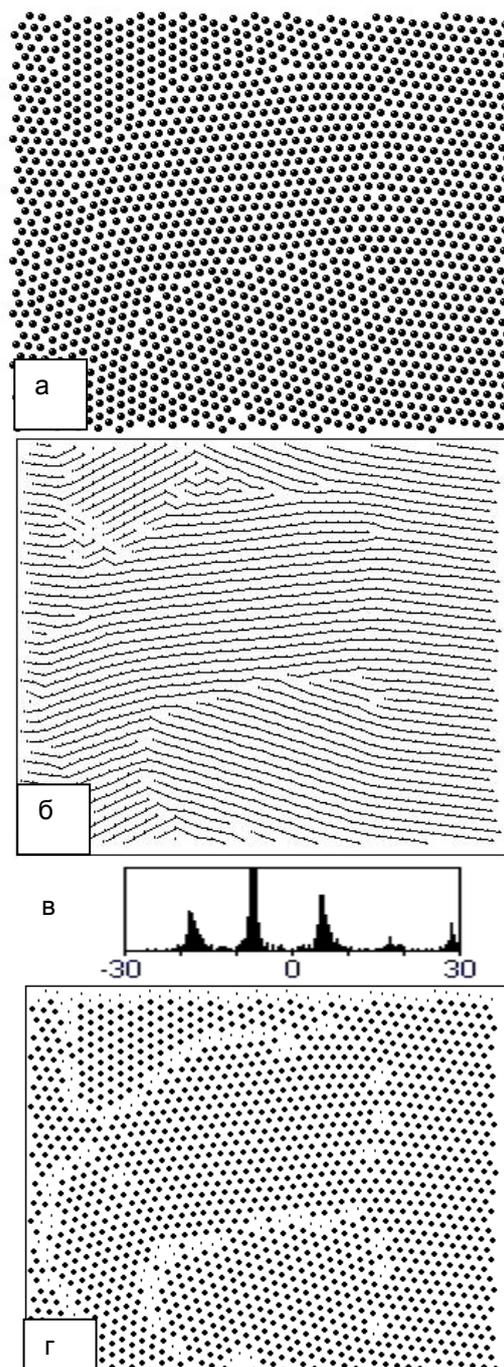


Рисунок 6 – Картины изменений, происходящих в кристалле чистого Ni при $T=2300\text{K}$ и времени разогрева 100 пс: а) картина структурных изменений, ● - атомы никеля; б) плотноупакованные атомные ряды; в) распределение атомных рядов в интервале от -30° до $+30^\circ$; г) картина распределения фаз по ближайшему порядку, ◆ - фаза чистого никеля

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ДВУМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ Ni_3Al

Как видно из рисунков, значительная часть этих рядов в данном интервале углов претерпела поворот на угол 10° по сравнению с кристаллической упаковкой стартового идеального кристалла.

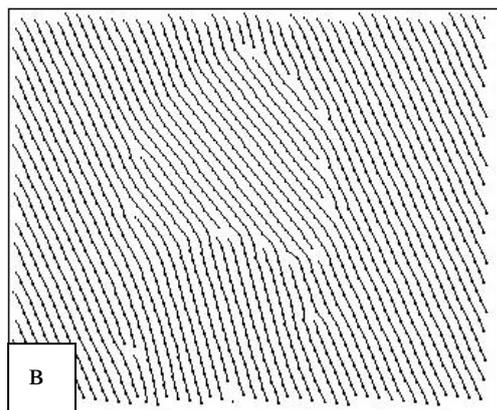
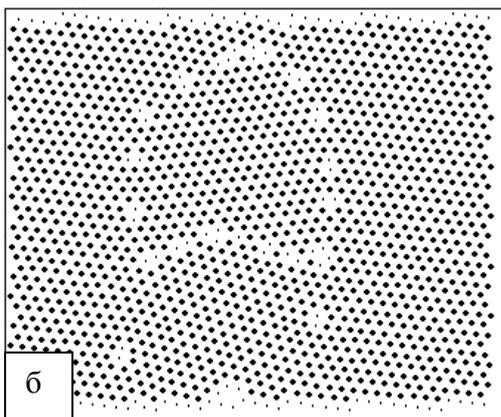
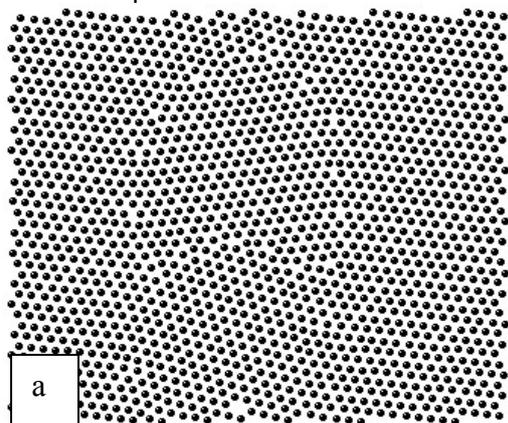


Рисунок 7 – Картины изменений, происходящих в кристалле чистого Ni после отжига до $T=200K$ в течение 50пс: а) картина структурной перестройки, б) картина распределения фаз по ближнему порядку, в) картина распределения плотноупакованных атомных рядов

Структуру зерен и межзеренных границ демонстрирует картина распределения ближнего порядка (рисунок 8г). В сравнении с чистым алюминием можно заметить, что средняя толщина межзеренной границы оказывается меньшей. Так же, как и в алюминии межзеренная граница насыщена зернограничными дислокациями, вакансиями и межузельными атомами. При последующем отжиге до температуры 200 К и выдержке в течение 50 пс компьютерного времени начинается процесс рекристаллизации (рисунок 7а,б,в). Так же как в случае алюминия рекристаллизация завершается при температуре 300 К. Однако, рекристаллизованный блок оказывается повернутым относительно стартового на угол 10° .

Рекристаллизация в интерметаллиде Ni_3Al

В интерметаллиде Ni_3Al при импульсном разогреве до температуры 2000 К уже в течение 14 пс компьютерного времени и последующей закалке идеальный кристалл расслаивается на отдельные зерна. При этом порядок, характерный для сверхструктуры $L1_2$ практически полностью разрушается, возникают зародыши и кластеры других фаз (рисунок 8, 9а).

Ориентационная трансформация плотноупакованных атомных рядов показана на рисунке 9 б, в. Отжиг при температуре 100 К в течение 100 пс не вносит значительных изменений в структуру материала.

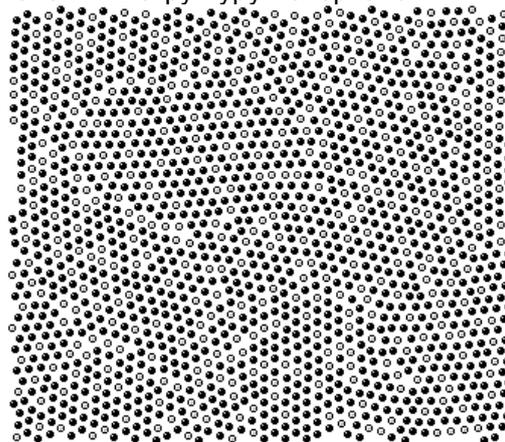


Рисунок 8 – Картина структурных изменений в интерметаллиде Ni_3Al при температуре 2000К и времени 14пс, ● - атомы Ni, ○ - атомы Al

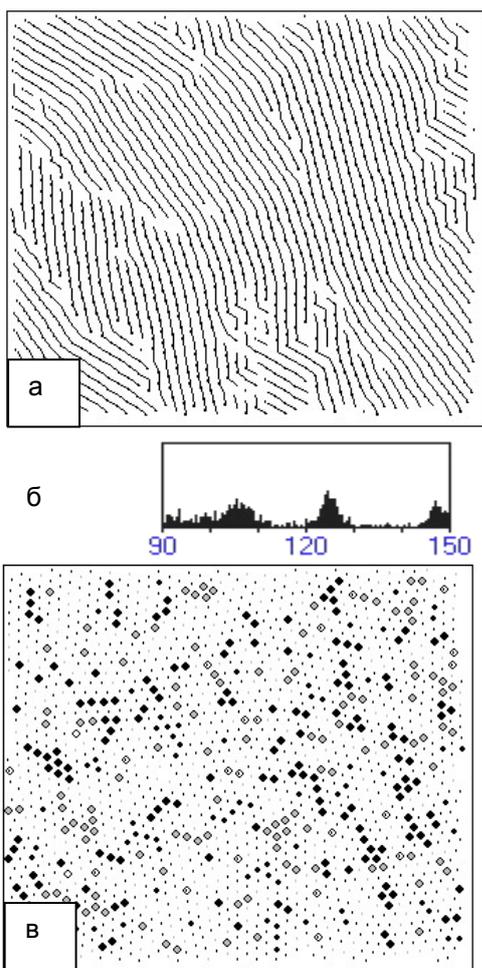


Рисунок 9 – Картины изменений в интерметаллиде Ni_3Al при температуре 2000K и времени 14пс: а) плотноупакованные атомные ряды, б) распределение плотноупакованных атомных рядов в интервале от 90° до 150° , в) распределение зародышей различных фаз, зародыши и фазы:

-области разрушения ближнего кристаллического порядка: 77,04 %

- A: 4,38 % ◊ A2B: 6,41 %
- ◊ AB2: 0,13 % ◆ A3B: 10,79 %
- ◊ AB: 1,25 %

При этом незначительно, порядка двух процентов, возрастает доля зародышей фазы интерметаллида Ni_3Al (рисунок 10). При повышении температуры отжига до 300 K начинает выделяться нанокристалл с преимущественной кристаллогеометрической ориентацией (рисунок 11).

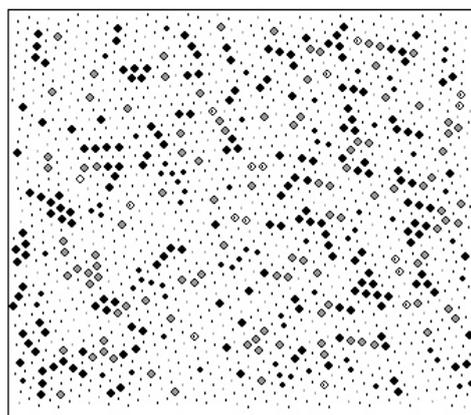


Рисунок 10 – Распределение зародышей различных фаз интерметаллида Ni_3Al при температуре отжига 100K и времени 100пс, зародыши и фазы:

-области разрушения ближнего кристаллического порядка: 76,42 %

- A: 4,32 % ◊ A2B: 5,75 %
- ◊ AB2: 0,06 % ◆ A3B: 12,51 %
- ◊ AB: 0,94 %

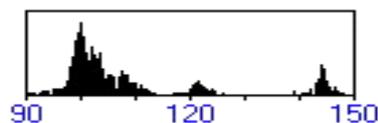
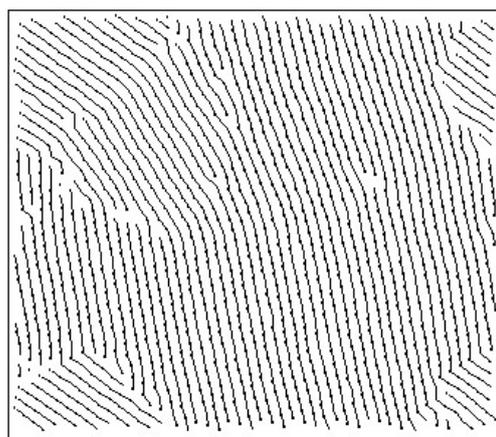


Рисунок 11 – Изменение плотноупакованных атомных рядов в кристалле интерметаллида Ni_3Al при температуре отжига 300K и времени 100пс. Внизу показано распределение этих рядов в интервале углов от 90° до 150°

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ДВУМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ Ni_3Al

При этом возрастает концентрация зародышей фазы Ni_3Al еще примерно на 0,5%. С ростом температуры отжига до 500 К кристаллическая структура расчетного блока представляет один кристалл (рисунок 12а), в котором сохраняются дислокации. Наличие дислокаций, по-видимому, связано с тем, что идеальная сверхструктура $L1_2$ оказывается не восстановленной и процесс восстановления ее только начинается (рисунок 12б).

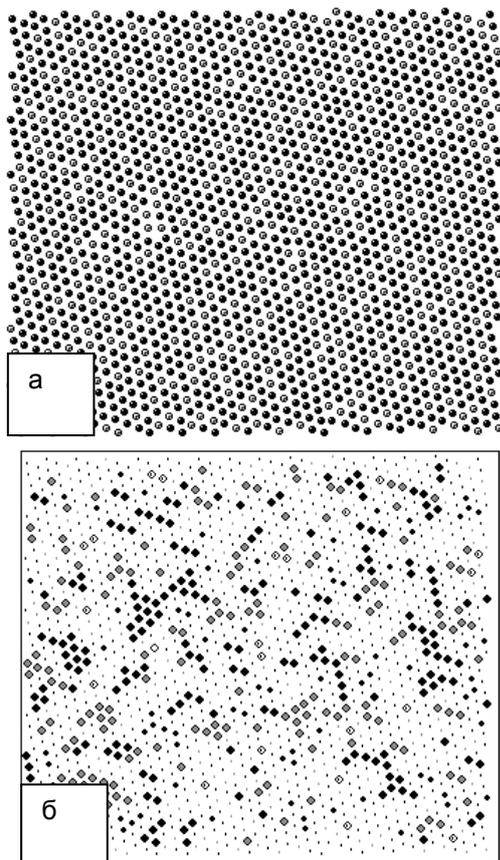


Рисунок 12 – Изображения структурной перестройки кристалла интерметаллида Ni_3Al при температуре отжига 500К и времени 100пс, а) кристаллическая структура, б) распределение зародышей различных фаз, зародыши и фазы: i-области разрушения ближнего кристаллического порядка: 72,24 %

• A: 4,5 %
○ AB₂: 0,06 % ◆ A₂B: 8,79 %
◆ AB: 1,31 % ◆ A₃B: 13,1 %

В то же время, рекристаллизация неупорядоченного сплава по кристаллогеометрическим признакам может считаться завершённой.

Таким образом, в процессе рекристаллизационного отжига в чистых металлах восстанавливается структурный ближний и дальний порядок. В сплаве Ni_3Al на первых этапах восстанавливается структурный ближний и дальний порядок, и только затем развивается сверхструктурное упорядочение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-50241)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. Модели беспорядка М.: Мир, 1982. 592 с.
2. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Пацева Ю.В. Ведущие механизмы самодиффузии в двумерных металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд. АлтГТУ, № 2. 2004. – С. 124-129.
3. Смирнов А.А. Молекулярно – кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488с.
4. Старостенков М.Д., Козлов Э.В., Андрухова О.В., Ломских Н.В., Гурова Н.М. Моделирование фазовых переходов беспорядок-порядок и порядок-беспорядок // Вестник Алтайского государственного технического университета им.И.И.Ползунова. Изд. АлтГТУ, № 1. 1999. С.45-66.
5. Старенченко С.В., Козлов Э.В. Особенности структуры ближнего порядка упорядочивающихся сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд. АлтГТУ, № 2. 2004. С.33-39.
6. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б. Роль динамических пар френкеля в термоактивируемых процессах разупорядочения интерметаллических фаз // Ползуновский вестник № 2. 2005.
7. Холодова Н.Б., Кондратенко М.Б., Старостенков М.Д. Исследование процессов разупорядочения двумерных кристаллов Ni_3Al в зависимости от концентрации вакансий и температуры // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд. АлтГТУ, № 1. 2004. – С. 215-218.

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова.
Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. А. Аманжолова.*