

РОЛЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В ТЕРМОАКТИВИРУЕМЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

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

Введение

Известно, что упорядочивающиеся сплавы и интерметаллиды имеют важное практическое значение в качестве конструкционных материалов авиационных и космических технологий. Одним из важнейших свойств таких материалов является положительная температурная зависимость предела текучести [1]. Несмотря на то, что на протяжении многих лет уделяется большое внимание изучению подобного свойства и механизмов, его регулирующих, до сих пор не установлены точные причины этого явления. В качестве одних из причин могут рассматриваться процессы, связанные с разрушением ближнего порядка в интерметаллических и упорядоченных системах, а также наличие в них антифазных границ [2], ограничивающих подвижность дислокаций при пластической деформации материала.

В настоящей работе методом молекулярной динамики исследуется термоактивируемый диффузионный процесс разупорядочения интерметаллида Ni_3Al . Ранее в [3] были выявлены температурные и временные интервалы, при которых начинают работать краудинные, вакансионные механизмы диффузии, при которых образуются пары Френкеля. Было показано, что наличие в кристалле такого точечного дефекта, как вакансия, значительно снижает температуру начала процесса разупорядочения.

Модель компьютерного эксперимента

Компьютерный эксперимент выполнен в модели двумерного кристалла интерметаллида Ni_3Al с упаковкой атомов компонент, соответствующей плоскости $\{111\}$ ГЦК решетки сверхструктуры $L1_2$. За пределами расчетного блока кристалл повторялся на бесконечность с помощью периодических граничных условий. Взаимодействия между различными парами атомов компонентов сплава задавались наборами потенциальных функций Морза с параметрами, найденными в [4]. Взаимодействия между атомами простирались в

двумерной решетке на расстояние, равное 8Å . Обоснование возможности применения в компьютерном эксперименте двумерной модели кристалла вместо трехмерной изложено в [5].

При задании определенной температуры, скорости смещений атомов задаются в соответствии с распределением Больцмана. Причем стартовые направления векторов смещений атомов распределяются хаотически, при учете того условия, чтобы полный импульс системы не изменялся.

В отличие от ранее выполненных экспериментов [3,5], кристалл импульсно разогревался до определенной температуры, выдерживался в течение определенного времени компьютерного эксперимента, запоминалась конечная динамическая структура кристалла с определенным запасом кинетической и потенциальной энергии. Затем кристалл быстро охлаждался до ОК с целью выявления структурных изменений, происшедших с кристаллом после импульсного разогрева. При этом полная энергия кристалла включала только потенциальную составляющую. После этого, с состояния конечной динамической структуры, вновь продолжался разогрев, затем следовало запоминание нового динамического состояния, выявление структурных изменений в нем при ОК на данном отрезке времени. Весь цикл повторялся на каждом отрезке времени. Подобная процедура позволила исследовать динамику структурной перестройки материала в зависимости от времени и температуры импульсного разогрева. Компьютерный эксперимент выполнялся в случае стартово бездефектного, идеального кристалла, кристалла, содержащего в центре расчетного блока сдвиговую антифазную границу (АФГ), расположенную вдоль одного из плотноупакованных направлений (этот тип границы соответствует АФГ $1/2 \langle 110 \rangle \{111\}$ в сверхструктуре $L1_2$) и сдвиговую АФГ с одиночной вакансией.

Результаты компьютерного эксперимента

В ранее опубликованной работе [3] было показано, что в случае идеального двумерного кристалла Ni_3Al начало заметных диффузионных процессов наблюдается при импульсном разогреве системы только вблизи температуры 1600 К. Основные механизмы при этом представляются краудинными смещениями атомов и кольцевыми смещениями атомов по треугольнику и шестиугольнику ближайших соседей. Причем эти механизмы наблюдаются преимущественно только по подрешеткам атомов никеля, что соответствует процессу самодиффузии. С повышением температуры кольцевые механизмы начинают развиваться по всем подрешеткам – атомов алюминия и никеля, что приводит к возникновению зародышей областей разупорядочения. При этом действуют оба процесса – взаимодиффузия и самодиффузия. Компьютерный эксперимент показал, что введение сдвиговой АФГ не приводит к значительному изменению температуры начала активизации диффузионного процесса. Введение одиночной вакансии в расчетный блок кристалла вызывает существенное снижение температуры, при которой начинает развиваться диффузия до 600 К. При этих температурах происходит разупорядочение за счет взаимной диффузии атомов по вакансионному механизму, наряду с самодиффузией по подрешеткам атомов никеля. Исследование влияния одиночной вакансии на процесс разупорядочения в интервалах температур 600-1650 К было выполнено ранее в [3].

С учетом вышеизложенного, исследование изменений структурно-энергетических характеристик идеального двумерного кристалла Ni_3Al , кристалла со сдвиговой АФГ и кристалла с АФГ и вакансией в зависимости от времени импульсного разогрева выполнялось при температурах 1650, 1700 и 1750 К.

На рисунке 1 для трех вышеуказанных случаев приведены картины изменения доли упорядоченной фазы Ni_3Al в зависимости от времени разогрева в интервалах от 0 до 300 пс. Точки на графике соответствуют конкретным значениям доли фазы Ni_3Al при определенном времени компьютерного эксперимента, линии соответствуют изменениям этой величины. Как видно из рисунков, во всех случаях доля областей разупорядочения двумерного кристалла Ni_3Al возрастает с ростом температуры и времени разогрева. Причем, вакансионный механизм разупорядочения является преобладающим. Наличие АФГ

не вносит значительного изменения в температурно-временную зависимость разупорядочения, по крайней мере, при температурах 1650 и 1700 К.

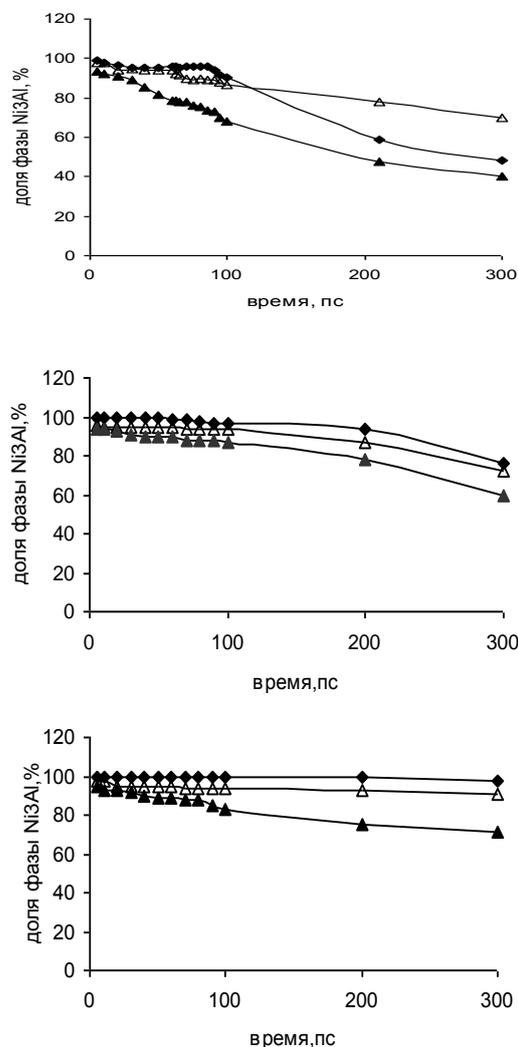


Рисунок 1 – Картины изменения доли упорядоченной фазы Ni_3Al в зависимости от времени: а) при температуре 1750К, б) при температуре 1700К, в) при температуре 1650К.

Δ - идеальный кристалл; \blacktriangle - кристалл с АФГ; \blacklozenge - кристалл с АФГ и вакансией

При более высокой температуре АФГ в отсутствие вакансии замедляет процесс разупорядочения во времени. АФГ как бы блокирует диффузионные перемещения атомов между частями расчетного блока кристалла, разделенными ею.

РОЛЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В ТЕРМОАКТИВИРУЕМЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

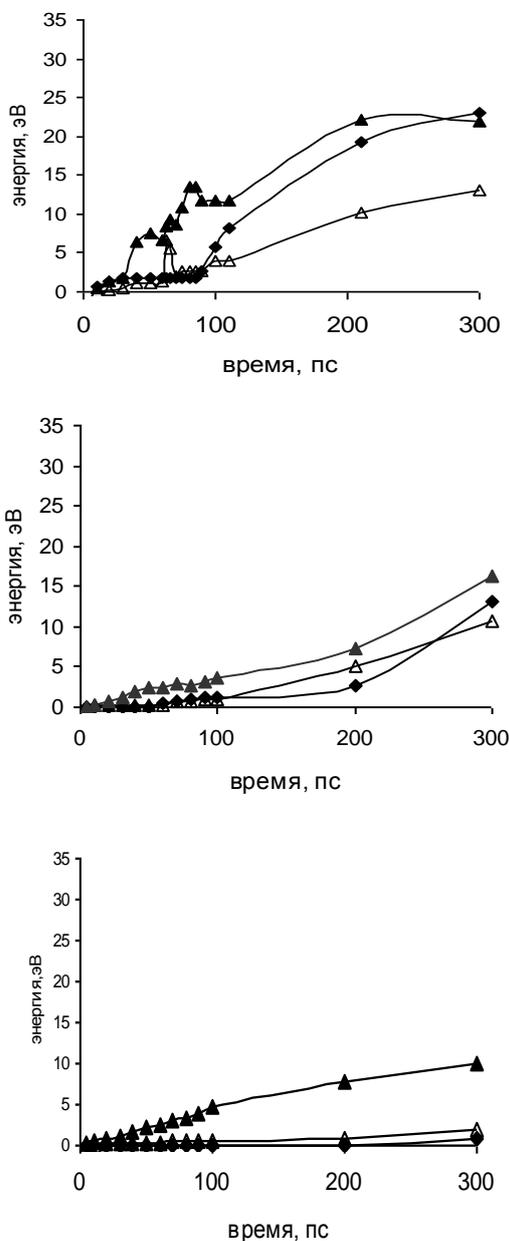


Рисунок 2 – Картины изменения потенциальной энергии двумерного кристалла Ni₃Al в зависимости от времени: а) при температуре 1750К, б) при температуре 1700К, в) при температуре 1650К

На рисунке 2 показано изменение потенциальной энергии расчетного блока кристалла для всех трех вышеописанных случаев в зависимости от температуры и времени компьютерного эксперимента.

Основной вклад в увеличение потенциальной энергии двумерного кристалла вносит наличие областей разупорядочения и появление зародышей и кластеров новых фаз. Как и доля разупорядочения, потенциальная энергия кристалла возрастает с температурой и временем компьютерного эксперимента.

При относительно низкой температуре (1650 К) потенциальная энергия со временем возрастает почти по линейному закону. Максимальный рост соответствует кристаллу, содержащему АФГ и одиночную вакансию. Незначительный рост наблюдается для стартового идеального кристалла. Подобное монотонное изменение потенциальной энергии кристалла со временем нарушается при более высоких температурах (1700 и 1750 К).

На графиках изменения потенциальной энергии кристалла в зависимости от времени при температуре 1750 К на начальных стадиях эксперимента видны всплески на кривых энергии. Данные всплески связаны с тем, что при этой температуре в кристалле возникают пары Френкеля, состоящие из вакансий и межузельных атомов. По-видимому, такие пары возникают в динамике регулярно. Однако в большинстве случаев вакансии и межузельный атом оказываются расположенными близко и успевают рекомбинировать. В то же время, за счет динамических коллективных атомных смещений вакансии и межузельный атом могут мигрировать независимо. Для образования пары Френкеля необходимо определенное накопление в локальных областях кристалла запаса кинетической энергии. При высоких температурах разогрева, вследствие вероятностного характера распределения скоростей движения атомов, как по величине, так и по направлениям, подобное локальное накопление кинетической энергии оказывается возможным. Пример траектории смещений пары Френкеля по кристаллу приведен на рисунке 3.

Однако подобная пара точечных дефектов оказывается нестабильной и при дальнейшем увеличении времени разогрева на 2-3 пс, ломаная траектория смещений вакансии и межузельного атома «схлопывается» в петлю (рисунок 4).

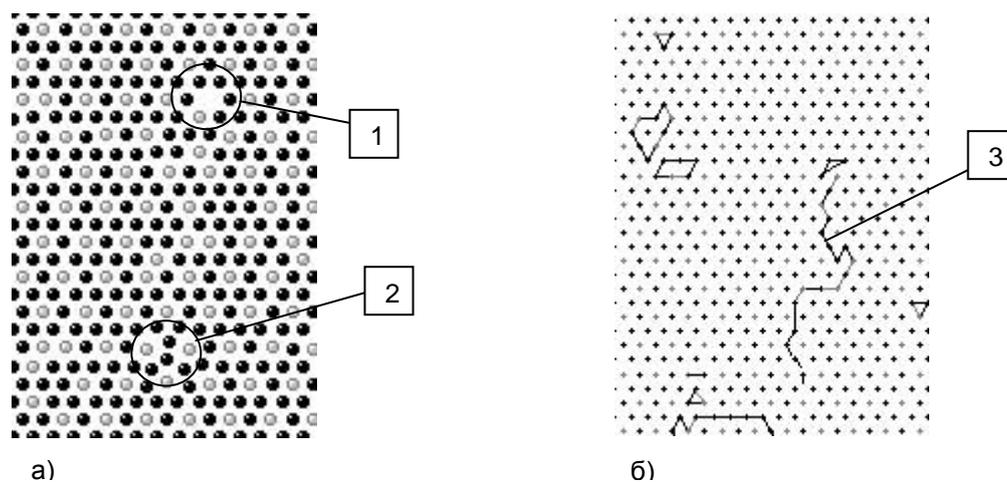


Рисунок 3 – Картины смещения пары Френкеля в идеальном кристалле Ni_3Al при температуре 1750K . Черные точки - атомы Ni, светлые точки - атомы Al
 а) наличие пары Френкеля, 1 – вакансия, 2 – межузельный атом.
 б) траектории атомных смещений, 3 – траектория смещения пары Френкеля

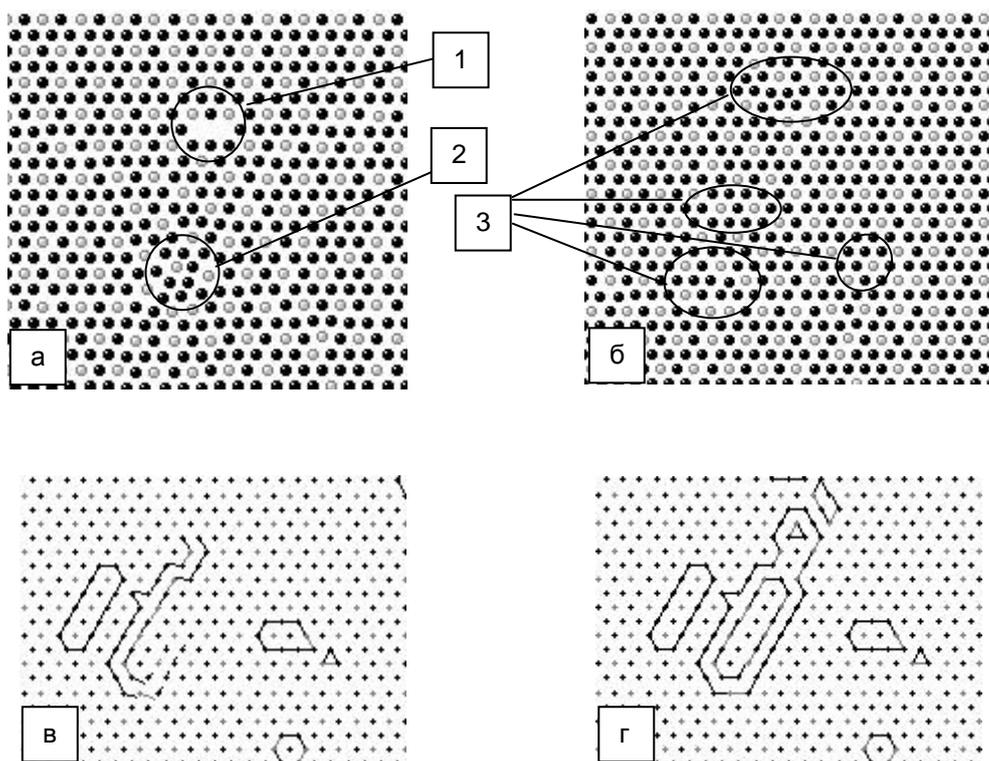


Рисунок 4 – Картины образования и рекомбинации двух пар Френкеля в кристалле с АФГ при температуре 1750 К.
 а) образование пар Френкеля при времени разогрева 65 пс, 1 - дивакансия, 2 - два межузельных атома.
 б) возникновение областей разупорядочения после рекомбинации пар Френкеля при времени разогрева 75 пс, 3 - области разупорядочения.
 в) траектории смещений пар Френкеля при 65 пс, г) траектории смещений пар Френкеля после рекомбинации при 75 пс

РОЛЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В ТЕРМОАКТИВИРУЕМЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

В результате происходит рекомбинация данной пары. При этом общая энергия кристалла понижается. По пути миграции вакансии и межузельного атома в паре Френкеля возникают области разупорядочения. Это приводит к возрастанию потенциальной энергии кристалла, наблюдаемой после его быстрого охлаждения. Всплеск на графике изменения потенциальной энергии кристалла во времени, по-видимому, соответствует двум вкладам – энергии активации образования пары Френкеля и энергии разупорядочения в зоне миграции пары Френкеля. Всплески на кривой колеблются в интервале от 2,2 до 2,8 эВ. По-видимому, интервал изменения уровня энергии пропорционален увеличению изменения порядка в кристалле в зоне миграции пары Френкеля и включает энергию образования такой пары. Очевидно, что чем

больше траектория перемещения межузельного атома и вакансии, тем большим будет вклад, соответствующий эффектам разупорядочения. Всплески на кривой изменения потенциальной энергии со временем эксперимента не всегда наблюдаются, так как в большинстве случаев пара Френкеля может рекомбинировать в процессе быстрого охлаждения кристалла. При увеличении интервала времени наблюдения термоактивируемой структурной перестройки кристалла, кривая изменения потенциальной энергии кристалла представляется монотонной. Однако и в пределах этих интервалов возникают и рекомбинируют пары Френкеля. Наличие пар Френкеля при больших временах эксперимента было обнаружено при температуре 1700К в интервалах времени от 100 до 300 пс.

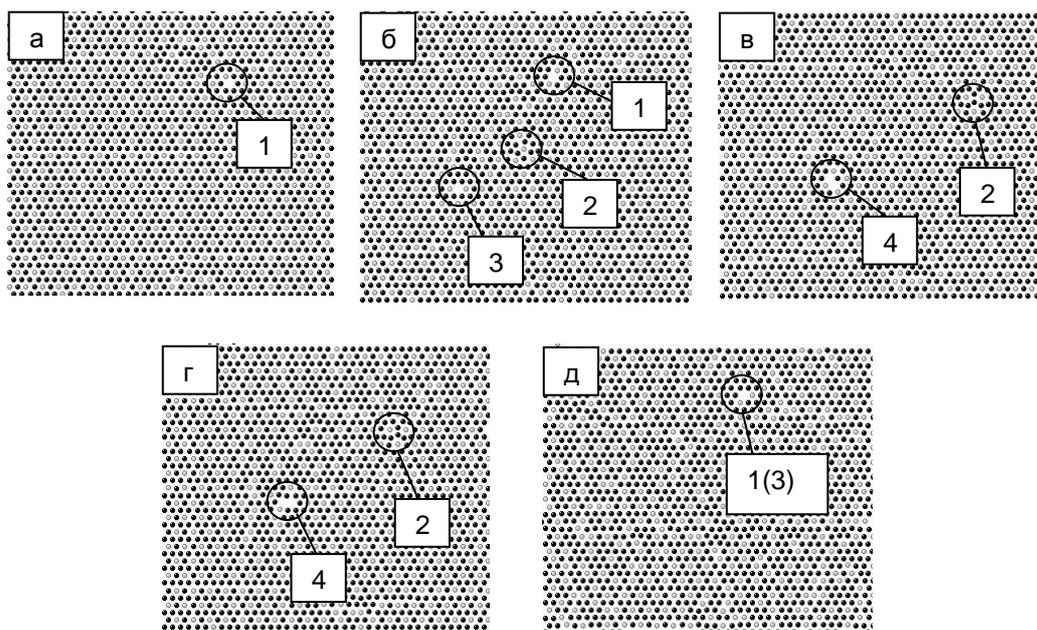


Рисунок 5 – Картины миграции заданной и динамической вакансий в кристалле в зависимости от времени импульсного разогрева при температуре 1750 К.

а) при 30 пс, 1 – заданная вакансия; б) при 50 пс, 2 – межузельный атом, 3 – динамическая вакансия; в) при 65 пс, 4 – дивакансия; г) при 70 пс; д) при 360 пс, 1(3)– вакансия

Основной причиной рекомбинации межузельного атома и вакансии является, по-видимому, наличие полей упругих напряжений, возникающих при образовании подобной пары. Вблизи вакансии возникает локальная деформация всестороннего сжатия, а вблизи межузельного атома – деформация всестороннего растяжения. При их рекомбинации упругие поля исчезают. По-видимому, подобные пары Френкеля следует называть динамическими, в отличие от возможных структурных пар Френкеля, которые могут существовать вблизи таких несовершенств в кристалле, как границы фаз и зерен. Вследствие короткого времени жизни обнаружение существования динамических пар Френкеля является труднорешаемой проблемой в реальном эксперименте. При наличии в кристалле ранее заданной вакансии, динамические пары Френкеля, как правило, образуются независимо от ее присутствия при высоких температурах. Когда пара Френкеля образуется далеко от вакансии, ее миграция вплоть до рекомбинации происходит независимо от вакансии. В одном из компьютерных экспериментов при температуре 1750 К в процессе миграции заданная и динамическая вакансии «схлопываются» в дивакансию, затем дивакансия, как единый комплекс мигрирует вдоль ломаной траектории по плотноупакованным рядам до взаимодействия и рекомбинации с межузельным атомом. Основной причиной взаимодействия и рекомбинации является наличие локальных полей упругих напряжений противоположного знака. В результате вновь образуются одиночная структурная вакансия и пара Френкеля, причем невозможно определить, какая из вакансий рекомбинировала – заданная или динамическая (рисунки 5).

Заключение

Как следует из приведенных результатов, компьютерное моделирование показало, что при высоких температурах в двумерном кристалле Ni_3Al возникают динамические пары Френкеля. Динамические пары Френкеля являются короткоживущими точечными дефектами. Время жизни их составляет от 1 до 3 пс компьютерного времени. При образовании пары Френкеля общая энергия кристалла возрастает на 2,2 - 2,8 эВ. В процессе зарождения и рекомбинации пары Френкеля реализуется замкнутая траектория перемещения межузельного атома и вакансии. Эффекты разупорядочения, вносимые такой парой точечных дефектов пропорциональны периметру траектории, по которой они пробегают до

рекомбинации. Наличие низкоэнергетической АФГ в кристалле не оказывает существенного влияния на температуру образования и время жизни динамических пар Френкеля. Существует определенная вероятность взаимодействия вакансии, входящей в пару Френкеля с заранее вносимой вакансией, в результате чего образуется дивакансионный комплекс, который при взаимодействии с межузельным атомом может рекомбинировать с сохранением одной из вакансий. Вклад динамической пары Френкеля в термоактивируемые процессы разупорядочения в стартовом идеальном кристалле является преобладающим. При наличии свободной вакансии наибольший вклад в процесс разупорядочения вносит последняя, на следующем уровне - вклад динамических пар Френкеля. Наименьший по сравнению с вышеописанными вклад в разупорядочение вносят краудсионный механизм и кольцевой, включающий перемещение атомов в ближайшем соседстве.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 359 с.
2. Э.В. Козлов, В.М. Дементьев, Н.М. Кормин, Д.М. Штерн // Структуры и стабильность упорядоченных фаз Изд-во Томского университета. Томск.-1994. 247 с.
3. Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. А. И. Потекаева. - Томск: Изд-во НТЛ, 2004. -356.
4. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. // ФММ - 1984.-Т.58.-№2.-С.336-343.
5. М. Д. Старостенков, Н.Б. Холодова, М.Б. Кондратенко, Д.М. Старостенков Механизмы разупорядочения двумерного кристалла интерметаллида Ni_3Al . // Сборник трудов 7-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА – 2004. Сочи. С. 301-304.

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