

Исследование атомной структуры и диффузионной проницаемости межфазной границы Ni-Al (100)

Полетаев Г.М.[†], Санников А.В.

[†]gmpoletaev@mail.ru

Алтайский государственный технический университет, пр. Ленина 46, 656038 Барнаул

Atomic structure and diffusion permeability of Ni-Al (100) interface boundary

G.M. Poletaev, A.V. Sannikov

Altai State Technical University, Lenin st. 46, 656038 Barnaul

Методом молекулярной динамики исследуется атомная структура межфазной границы Ni-Al (100) и механизм диффузии вдоль нее в условиях твердофазного контакта. Показано, что на данной границе формируется квадратная сетка краевых дислокаций несоответствия, преимущественно вдоль которых происходит миграция атомов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, межфазная граница, дислокация несоответствия, механизм диффузии.

The atomic structure of Ni-Al (100) interface and the diffusion mechanism along the solid state interface were studied by the molecular dynamics method. It was shown that atomic migration is mainly observed along the square misfit dislocations that form a network at the interface.

Keywords: molecular dynamics, interface boundary, misfit dislocation, diffusion mechanism.

1. Введение

На границе фаз может возникнуть ситуация, качественно аналогичная той, которая имеет место на границе кристаллов одной фазы, то есть на границах зерен. В связи с этим в определенных условиях возможно ускорение диффузионного переноса вещества вдоль межфазных границ, что имеет подтверждение в экспериментальной практике [1,2]. Принципиальное отличие между границами фаз и границами зерен заключается в том, что вторая фаза, как правило, существует в виде изолированного включения в матрице, то есть границы фаз не образуют единой разветвленной сети, подобно границам зерен. Кроме того дислокации, характерные для межфазных границ, образуются не только в результате разориентации контактирующих кристаллов (как в случае границ зерен), но и вследствие несоответствия параметров решеток фаз (так называемые дислокации несоответствия) [2,3]. В работах [1,2] отмечается, что из-за несовершенства структуры границы фаз могут обнаруживать высокую диффузионную проницаемость, в некоторых случаях даже более высокую, чем границы зерен. Считается, что возможен и обратный случай, ког-

да диффузия вблизи границы фаз идет медленнее, чем в объеме зерна.

Ранее, в работе [4], при исследовании диффузии по межфазной границе Ni-Al в двухмерной модели было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в миграции атомов вблизи границы. Отмечалось, что диффузия может происходить как за счет образования циклических смещений атомов вблизи ядер дислокаций, так и образования цепочек смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру соседней.

Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики атомной структуры межфазной границы Ni-Al (100) (в трехмерной модели) и механизма диффузии вдоль нее в условиях твердофазного контакта. В качестве металлической системы была взята система, состоящая из двух ГЦК металлов Ni и Al с параметрами решеток 3.52 и 4.05 Å соответственно. Значительное отличие параметров решеток приводит к формированию высокой плотности дислокаций несоответствия на границе раздела Ni-Al. Кроме того, система Ni-Al является одной из систем, в которых возможен самораспространяющийся высокотемпературный синтез, - перспектив-

ный технологический процесс, с помощью которого получают интерметаллиды.

2. Описание модели

Межфазная граница создавалась в центре расчетного блока (рис. 1). Плоскость границы имела ориентацию (100). Размеры блока подбирались таким образом, чтобы вдоль межфазной границы можно было использовать периодические граничные условия. То есть вдоль осей X и Y на рис. 1 имитировалось бесконечное повторение расчетного блока. Вдоль оси Z были наложены жесткие условия, - атомам вблизи поверхностей расчетного блока, параллельных плоскости границы, в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться (на рис. 1 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом).

Количество атомов в расчетном блоке составляло около 15000. Расчетный блок имел форму близкую к форме куба с длиной граней 5.5 нм.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась структурная релаксация. В результате релаксации температура расчетного блока повышалась, поэтому после ее завершения расчетный блок охлаждался до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. При описании межатомных взаимодействий использовались парные потенциалы Морзе, параметры которых были взяты из работы [5].

При создании межфазной границы разориентация кристаллов Ni и Al не производилась, поскольку было выяснено, что при любой разориентации алюминий вблизи границы стремиться имитировать кристаллическую ориентацию никеля. В результате этого, если Al первоначально был разориентирован относительно Ni, в Al образовывалась граница зерен, параллельная межфазной границе.

Для исследования диффузии по межфазной границе и механизма миграции атомов проводились компьютерные эксперименты продолжительностью 100-300 пс при различных температурах расчетного блока от 300 К до

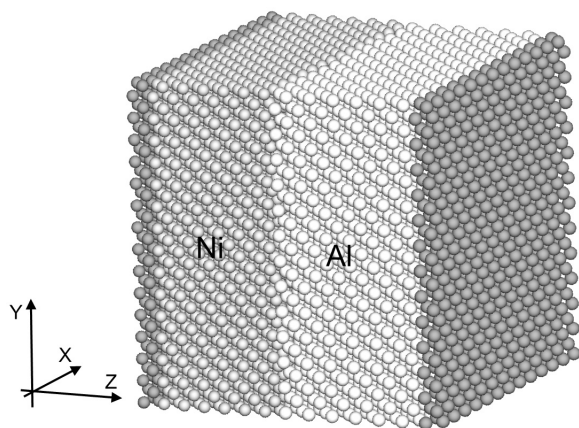


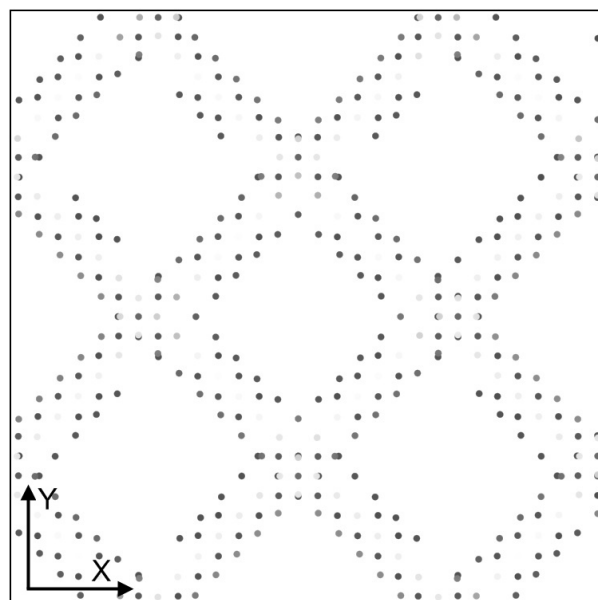
Рис. 1. Расчетный блок с межфазной границей Ni-Al (100). Вдоль осей X и Y наложены периодические граничные условия. Атомам, окрашенным в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента двигаться запрещалось (жесткие граничные условия вдоль оси Z).

температуры плавления алюминия. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю.

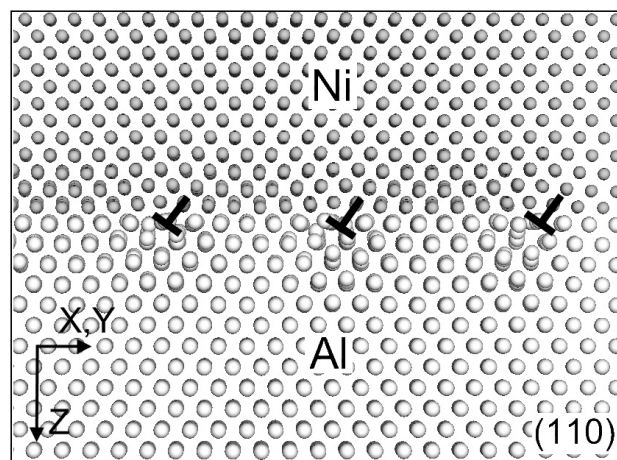
3. Результаты и обсуждение

В процессе структурной релаксации, в ходе которой происходило сопряжение фаз Ni и Al, на межфазной границе образовывались дислокации несоответствия (рис. 2). Они возникали, как было уже сказано выше, в результате несоответствия параметров решеток контактирующих фаз.

На рис. 2 (а) изображено распределение энергии атомов в плоскости межфазной границы (100). На рисунке отчетливо видны ядра дислокаций несоответствия, которые образуют сетку с квадратными ячейками. Эта сетка похожа на сетку винтовых зернограницных ди-



а)



б)

Рис. 2. Дислокации несоответствия на межфазной границе Ni-Al (100): а) распределение энергии в плоскости межфазной границы (чем темнее атом, тем больше его энергия отличается от энергии в идеальном кристалле); б) проекция расчетного блока на плоскость (110).

сложения на границах кручения с ориентацией в той же плоскости (100) [6,7]. Однако, в данном случае дислокации не винтовые, а краевые. Это хорошо видно на рис. 2 (б), где изображена проекция расчетного блока на плоскость (110).

Дислокации несоответствия, изображенные на рис. 2 (б), аналогичны тем, которые были получены в двухмерной модели межфазной границы Ni-Al [4].

При исследовании диффузии вдоль межфазной границы для каждой заданной температуры в конце молекулярно-динамического эксперимента рассчитывался коэффициент диффузии отдельно для атомов Ni и Al. Температура в процессе эксперимента удерживалась постоянной.

Коэффициент диффузии вдоль плоскости XY (плоскости границы) рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов диффузии вдоль осей X и Y:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{0i} - x_i)^2 + \sum_{i=1}^N (y_{0i} - y_i)^2}{4tN}, \quad (1)$$

где x_{0i} , y_{0i} – координаты начального положения i -го атома; x_i , y_i – координаты i -го атома в момент времени t ; N – число атомов в расчетном блоке.

При расчете коэффициента диффузии полагалось, что ширина межфазной границы 5 Å. Такая же ширина принималась при исследовании диффузии по границам зерен [6,8]. Выбор одинаковой ширины межфазной и межзеренной границ позволил провести сравнение коэффициентов диффузии вдоль них, хотя следует иметь в виду, что ширина границы – понятие условное.

На рис. 3 приведены графики зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1} . Как видно, атомы Al диффундируют вдоль межфазной границы интенсивнее, чем атомы Ni. Это связано с тем, что связи Ni-Ni и Ni-Al значительно крепче связи Al-Al, вследствие чего дефектные области (в виде ядер дислокаций несоответствия) содержат преимущественно атомы Al.

В интерметаллиде Ni_3Al , как было показано в работе [8], по границам зерен, напротив, интенсивнее диффундируют атомы Ni. В данном случае прямых связей Al-Al почти нет, то есть возникновение ситуации скопления

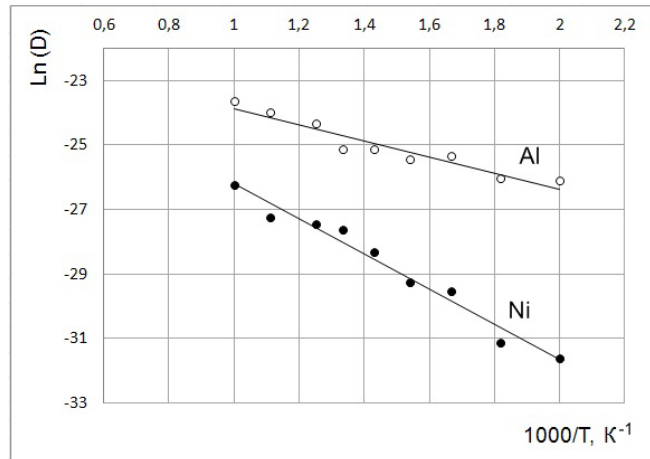


Рис. 3. Зависимость $\ln(D)$ от T^{-1} для диффузии атомов Al и Ni вдоль межфазной границы (100) в условиях твердофазного контакта и плоской границы.

атомов Al в дефектных областях маловероятно. В связи с этим на первое место выступает относительно меньший размер атомов Ni.

По наклону зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1} были найдены энергии активации диффузии вдоль межфазной границы атомов Al и Ni: 0,22 и 0,48 эВ соответственно. Эти значения близки значениям энергии активации диффузии по границам зерен в интерметаллиде Ni_3Al [8]: в зависимости от угла разориентации зерен энергия миграции атомов Al находится в диапазоне 0,2–0,3 эВ, атомов Ni – 0,1–0,3 эВ. Следовательно, диффузионная проницаемость межфазных границ сравнима с проницаемостью границ зерен.

Атомный механизм диффузии исследовался с помощью визуализатора атомных смещений относительно начальных положений. Смещения атомов визуализировались программой непосредственно в процессе компьютерного эксперимента, что позволяло наблюдать смещения атомов в динамике.

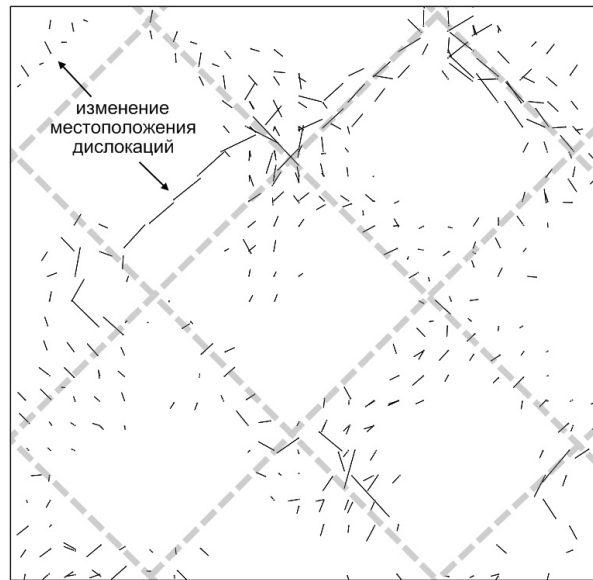


Рис. 4. Миграция атомов в плоскости межфазной границы Ni-Al (100). Смещения атомов изображены черными отрезками. Серыми жирными прерывистыми линиями показаны примерные положения дислокаций несоответствия.

Было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в диффузии вблизи межфазной границы в условиях твердофазного контакта. Это согласуется с выводами работы [4]. На рис. 4 изображен пример картины атомных смещений вдоль межфазной границы в процессе компьютерного эксперимента. Как видно, смещение атомов происходит преимущественно вдоль ядер дислокаций несоответствия. При этом следует заметить, что местоположение самих ядер со временем может колебаться, как это видно на рис. 4, что делает диффузионный канал (канал преимущественной миграции атомов) шире с ростом температуры.

4. Заключение

С помощью метода молекулярной динамики в настоящей работе показано, что на межфазной границе Ni-Al (100) формируется квадратная сетка краевых дислока-

ций несоответствия, играющих ключевую роль в диффузии вблизи межфазной границы при твердофазном контакте. Атомы мигрируют преимущественно вдоль ядер дислокаций. Было выяснено, что атомы Al диффундируют вдоль границы интенсивнее, чем атомы Ni.

Следует заметить, что проведенные исследования относятся к структурно правильным и равновесным межфазным границам. В действительности контактирующие фазы на границе содержат различные несовершенства. Их роль в диффузии будет рассмотрена в последующих работах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №12-08-98046-р_сибирь_а и №12-02-98000-р_сибирь_а.

Литература

1. B.S. Bockstein. Diffusion in metals. Moscow, Metallurgiya (1978) 248 p, (in Russian).
2. S.Z. Bockstein, E.V. Bolberova, I.A. Ignatova, S.T. Kishkin, I.M. Razumovsky. The Physics of Metals and Metallography. **59**(5), 938 (1985), (in Russian).
3. Y.A. Tkhorik, L.S. Khazan. Plastic deformation and dislocation of discrepancy in heteroepitaxial systems. Kiev, Naukova dumka (1990) 321 p, (in Russian).
4. G.M. Poletaev, L.M. Kobzar, N.A. Kulabukhova, M.D. Starostenkov. Fundamental Problems and Modern Technologies of Material Science. **6** (4), 111 (2009), (in Russian).
5. A.I. Tsaregorodsev, N.V. Gorlov, B.F. Demyanov, M.D. Starostenkov. The Physics of Metals and Metallography. **58** (2), 336 (1984), (in Russian).
6. G.M. Poletaev, A.N. Martynov, M.D. Starostenkov. Fundamental Problems and Modern Technologies of Material Science. **7**(4), 27 (2010), (in Russian).
7. A.N. Martynov, G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov. Letters on Materials. **1**(1), 43 (2011), (in Russian).
8. E.G. Kharina, M.D. Starostenkov, G.M. Poletaev, R.Yu. Rakitin. Phys. Solid State. **53**(5), 1043 (2011).