

Исследование влияния точечных дефектов на диффузионную проницаемость тройных стыков границ зерен в никеле

Полетаев Г.М.¹, Дмитриенко Д.В.¹, Дябденков В.В.²,

Микрюков В.Р.², Старостенков М.Д.¹

¹Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, 656038 Барнаул

²Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова 42, 654007 Новокузнецк

Study on the effect of point defects on the diffusion permeability of grain boundary triple junctions in nickel

G.M. Poletaev¹, D.V. Dmitrienko¹, V.V. Diabdenkov², V.R. Mikrukov²,
M.D. Starostenkov¹

¹Altai State Technical University, Lenin St. 46, 656038 Barnaul

²Siberian State Industrial University, Kirova St. 42, 654007 Novokuznetsk

Методом молекулярной динамики исследуется влияние точечных дефектов на интенсивность самодиффузии вдоль тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа в никеле. Показано, что интенсивность самодиффузии и энергия связи точечных дефектов с тройным стыком практически не зависят от числа введенных в область стыка дефектов в частности из-за того, что часть введенных дефектов мигрирует в образующие стык границы зерен.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диффузия, тройной стык, граница зерен, точечный дефект.

The effect of point defects on diffusion permeability of triple junctions of high-angle $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ tilt boundaries and mixed-type grain boundaries in nickel was studied by the method of molecular dynamics. It was shown that the intensity of self-diffusion and binding energy of the point defects with the triple junction are practically independent of the number of defects introduced in the junction area. This is explained, in particular, by the fact that a part of the introduced defects migrates into grain boundaries forming the junction.

Keywords: molecular dynamics, diffusion, triple junction, grain boundary, point defect.

1. Введение

Тройной стык зерен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограницных поверхности. Взаимные углы, под которыми располагаются границы зерен, определяются, как правило, энергией границ и их относительным натяжением [1-3]. В большинстве случаев углы между границами в стыках близки к 120° . Несмотря на то, что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. В некоторых работах указывается на различие свойств тройных стыков и составляющих их границ зерен. Принято считать, что диффузия в области тройных стыков протекает более интенсивно, чем вдоль границ зерен [4,5]. Однако в сравнительно недавних работах [6-8], выполненных с помощью компьютерного моделирования, говорится, что диффузионные проницаемости границ зерен и тройных стыков могут иметь один и тот же порядок. Вместе с тем, в упомянутых работах моделирование проводилось без учета взаимодействия границ зерен и тройных стыков с другими

ми дефектами кристаллической структуры (например, точечными дефектами, решеточными дислокациями и др.), которые, как известно, в реальных поликристаллах сорбируются границами и способны оказывать влияние на их диффузионную проницаемость.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики влияния точечных дефектов на интенсивность самодиффузии вдоль тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа на примере никеля.

2. Описание модели

Тройной стык границ наклона создавался в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных относительно друг друга с помощью поворота вокруг оси параллельной линии тройного стыка. Рассматривались две оси разориентации: $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. При построении расчетного блока сначала отдельно создавались три кристалла в форме параллелепипеда. Затем они поворачивались на заданный для каждого зерна угол вокруг оси $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$. Сле-

дующим этапом являлось вырезание сегмента каждого зерна в соответствии с заданными углами между границами зерен в стыке. В настоящей работе изначально углы между границами в стыке задавались 120° . После вырезания сегментов проводилось сопряжение зерен, при котором удалялись атомы, находящиеся от соседнего атома на расстоянии менее 0.5 \AA . Заключительным этапом являлось вырезание конечного расчетного блока в форме цилиндра. Количество атомов в расчетном блоке составляло около 40000. Пример получающегося в результате вышеописанных процедур расчетного блока изображен на рис.1. Диаметр приведенного на рис.1 цилиндрического расчетного блока 87 \AA , длина вдоль оси Z – 75 \AA . На торцы цилиндрического расчетного блока, то есть вдоль линии тройного стыка, налагались периодические граничные условия (имитировалось бесконечное повторение цилиндрического расчетного блока вдоль оси Z). На боковую поверхность цилиндра были наложены жесткие условия, – атомы вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (на рис.1 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом). В работе рассматривались два тройных стыка границ наклона: с разориетацией зерен на углы $15^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ относительно оси $\langle 111 \rangle$ и на углы $18^\circ, 18^\circ, 36^\circ$ относительно оси $\langle 100 \rangle$.

При построении тройного стыка границ смешанного типа создавались три различно ориентированных кристалла таким образом, что плоскости XY соответствовала плоскость (111) первого кристалла, (100) второго и (110) третьего. Затем они дополнительно поворачивались на углы $5^\circ, 15^\circ, 35^\circ$ соответственно вокруг оси Z, после чего из них, как и при создании стыков границ наклона, вырезались сегменты по 120° каждый, и производилось их сопряжение. В этом случае граничные условия на всех поверхностях полученного цилиндра задавались жесткими.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась динамическая релаксация структуры в два этапа. На первом этапе начальная температура была равна 0 K – производилось первичное сопряжение структуры зерен,

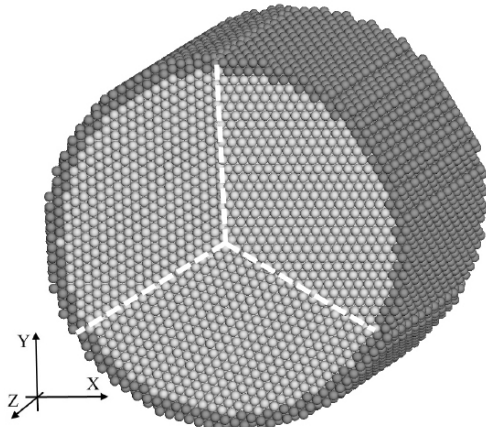


Рис.1. Расчетный блок, содержащий тройной стык границ наклона $\langle 111 \rangle$. Атомы, окрашенные в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия). Вдоль оси Z – периодические граничные условия. Границы зерен обозначены белыми пунктирными линиями.

в результате которого температура расчетного блока повышалась. На втором этапе расчетный блок выдерживался в течение 100 пс при постоянной температуре 1500 K . В заключении расчетный блок охлаждался до 0 K .

Точечные дефекты вводились в область тройного стыка путем удаления атомов (в случае вакансий) или их добавления (в случае междоузельных атомов). Количество вводимых дефектов варьировалось от 1 до 10 (на 75 \AA длины тройного стыка). Вводимое количество дефектов соответствовало концентрации в расчете на общее число атомов в блоке от $2.5 \cdot 10^{-3} \%$ до $2.5 \cdot 10^{-2} \%$. В расчете на объем тройного стыка, если принять его радиус, согласно [8], равным 5 \AA , концентрация варьировалась примерно от 0.2% до 2% .

После введения точечных дефектов также проводилась релаксация структуры с последующим охлаждением. Полученные таким образом расчетные блоки являлись стартовыми при моделировании самодиффузии.

Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывались многочастичным потенциалом Клери-Розато [9]. Радиус действия потенциалов ограничивался пятью координатными сферами.

3. Результаты и обсуждение

Для исследования влияния точечных дефектов на интенсивность самодиффузии в области тройного стыка моделировался процесс продолжительностью 300 пс при температуре 1500 K ($0.86 \cdot T_m$, где T_m – температура плавления никеля). По окончании эксперимента расчетные блоки охлаждались до 0 K во избежание влияния тепловых колебаний атомов на расчет коэффициента диффузии. Кроме коэффициента самодиффузии в каждом случае рассчитывалось среднее значение энергии связи точечного дефекта с тройным стыком (или границами зерен).

На рис.2 приведены типичные картины атомных смещений вблизи тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ и границ смешанного типа, образующиеся в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре 1500 K . Для тройного стыка границ наклона $\langle 100 \rangle$ картина атомных смещений качественно аналогична картине, полученной для границ $\langle 111 \rangle$.

Несмотря на относительно высокую температуру, диффузионные смещения атомов происходили в сравнительно узких каналах вдоль границ зерен, имеющих, согласно [8], ширину диффузионного канала около 5 \AA . При сравнении интенсивности атомных смещений вдоль границ зерен и тройных стыков преобладания диффузии вдоль стыков не наблюдалось. Согласно полученным картинам сравниваемые интенсивности были примерно одного порядка. В работе [8] было получено, что диффузионный радиус тройных стыков, то есть эффективный радиус диффузионного канала, колеблется в пределах $3\text{--}5 \text{ \AA}$ в зависимости от типа образующих стык границ зерен.

Средняя	энергия	связи	точеч-
ных	с тройным	стыком	или гра-
дефектов			

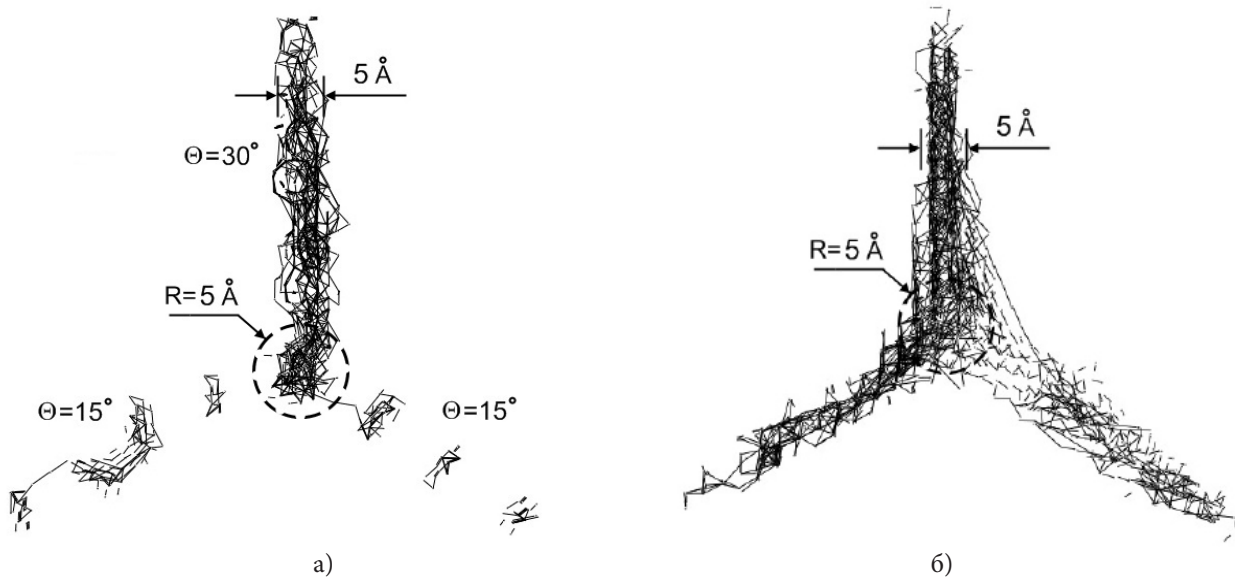


Рис.2. Атомные смещения в проекции на плоскость XY (изображены отрезками) вблизи тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации 15°, 15° и 30° (а) и тройного стыка границ смешанного типа (б) в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре 1500 К. Смещения менее 0.7 Å не показаны.

ницами зерен рассчитывалась по формуле

$$E_b = A - \frac{1}{n}(U - U_0), \quad (1)$$

где A – работа по удалению (в случае вакансий) или добавлению (в случае междоузельных атомов) одного атома в идеальный кристалл с учетом релаксации структуры; U_0 и U – потенциальные энергии расчетного блока без введенных точечных дефектов и содержащего n точечных дефектов после компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре 1500 К и последующего охлаждения. Значения величины A для никеля были взяты из работы [10]: 6.39 эВ для удаления атома и 0.22 эВ для добавления атома в позицию гантели $\langle 100 \rangle$.

На рис.3 приведены зависимости средней энергии связи точечных дефектов с тройным стыком от числа введенных точечных дефектов. Как видно, энергия связи, приходящаяся на один точечный дефект, практически не изменяется при введении различного числа дефектов. Это свидетельствует о высокой сорбции

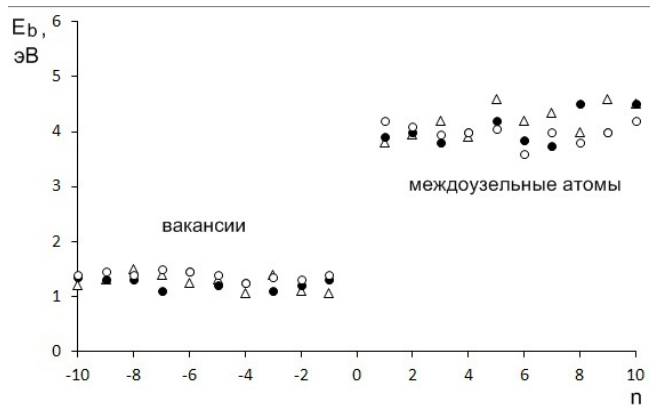


Рис.3. Зависимость средней энергии связи точечных дефектов с тройным стыком от числа введенных точечных дефектов. Отрицательные значения n – вакансии, положительные – междоузельные атомы. Черные круглые маркеры – для тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$; белые круглые – для тройного стыка границ наклона $\langle 100 \rangle$; треугольные – для тройного стыка границ смешанного типа.

онной способности тройного стыка и границ зерен по отношению к вакансиям и междоузельным атомам. Кроме того, энергия связи, согласно полученным данным, не зависит от типа образующих стык границ зерен. По всей видимости, различие проявится в случае малоугловых или специальных границ [11]. Энергия связи для обоих типов дефектов относительно высока, порядка 1-1.2 эВ для вакансий и 4 эВ для междоузельного атома (энергии образования дефектов в чистом кристалле, согласно [10], равны 1.64 и 4.93 эВ соответственно), что говорит о значительном взаимодействии дефектов с границами зерен и стыком.

Тройной стык в модели был ориентирован вдоль оси цилиндрического расчетного блока, поэтому оценка интенсивности самодиффузии производилась по коэффициенту диффузии вдоль оси Z:

$$D_{TJ} = \frac{\sum_{i=1}^N (z_{oi} - z_i)^2}{2Nt}. \quad (2)$$

Здесь z_{oi} и z_i – начальные и конечные координаты i -го атома по оси Z; N – число атомов в расчетной области; t – время компьютерного эксперимента.

Расчетная область при определении коэффициента диффузии вдоль тройного стыка имела форму цилиндра радиусом 5 Å и длиной в расчетный блок. В компьютерной программе имелась возможность совмещать центр расчетной области с линией тройного стыка, опираясь на полученную в процессе моделирования картину атомных смещений (рис.2). На рис.4 приведены зависимости коэффициента самодиффузии вдоль трех рассматриваемых тройных стыков при температуре 1500 К от числа введенных точечных дефектов.

Известно, что точечные дефекты существенно влияют на интенсивность диффузии в чистом кристалле [10,12]. Однако в данной работе заметного влияния на интенсивность самодиффузии вдоль тройного стыка обнаружено не было: коэффициент диффузии при различном числе введенных дефектов оставался тем же в пределах погрешности вычислений ($1-3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$). В первую

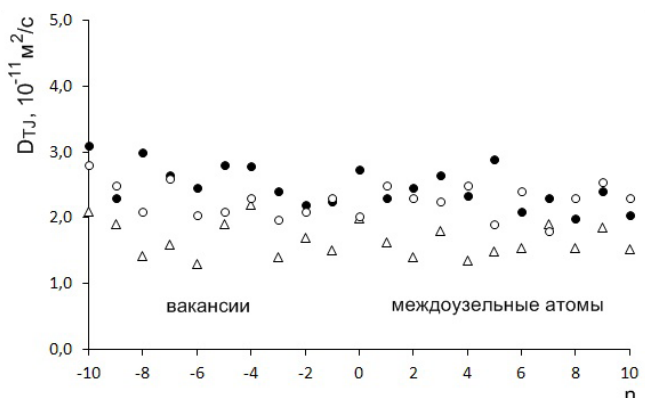


Рис.4. Зависимость коэффициента самодиффузии вдоль тройного стыка (радиус стыка принимался равным 5 Å) от числа введенных точечных дефектов. Отрицательные значения n - вакансии, положительные - междоузельные атомы. Черные круглые маркеры - для тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$; белые круглые - для тройного стыка границ наклона $\langle 100 \rangle$; треугольные - для тройного стыка границ смешанного типа.

очередь это было связано с тем, что часть введенных в область тройного стыка дефектов в процессе моделирования мигрировали в границы зерен. Это наблюдалось для обоих типов дефектов. На рис.5 изображен пример образования цепочки атомных смещений при миграции вакансии со стыка в границу смешанного типа. При миграции со стыка в границу зерен междоузельного атома смещения атомов в подобных цепочках имели противоположное направление.

Диффузионная проницаемость стыков для всех трех типов образующих стык границ зерен (большеугловых наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и смешанного типа) была примерно одинаковой (рис.4), что уже отмечалось в работе [8]. Стыки, образованные малоугловыми или специальными границами, ввиду их относительно более упорядоченной структуры, по всей видимости, должны иметь относительно меньшую проницаемость.

4. Заключение

Таким образом, как показало молекулярно-динамическое моделирование, энергия связи точечных дефектов обоих знаков (вакансий и междоузельных атомов) с тройным стыком практически не зависит от числа введенных дефектов (при введении до 10 точечных дефектов на 75 Å длины тройного стыка). Это объясняется тем, что часть дефектов в процессе компьютерного эксперимента мигрирует в образующие стык границы зерен и распределяется в них. По этой же причине не наблюдалось зависимости коэффициента самодиффузии вдоль тройного стыка от числа введенных в область стыка дефектов.

Рассчитанные значения энергии связи вакансий и междоузельных атомов с тройными стыками показали высокую сорбционную способность стыков и границ зерен по отношению к точечным дефектам, причем для междоузельных атомов она, как показали исследования, существенно выше по сравнению с вакансиями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №13-02-00301_а, №12-08-98046-р_сибирь_а, №12-02-98000-р_сибирь_а.

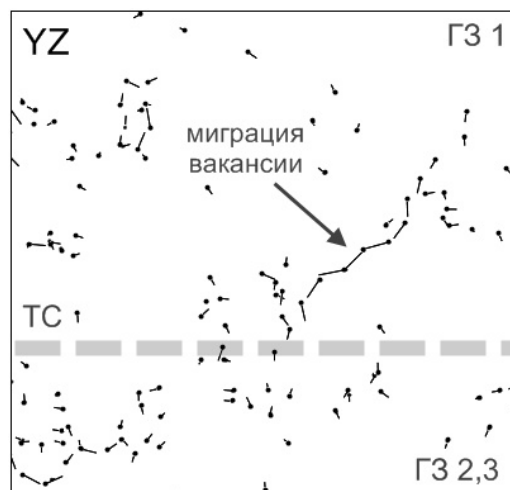


Рис.5. Пример атомных смещений, возникающих при миграции вакансии с тройного стыка в границу зерен. На рисунке изображены атомные смещения в проекции на плоскость YZ, образовавшиеся в процессе компьютерного эксперимента в течение 1,5 пс при температуре 1500 К вблизи стыка границ смешанного типа. Смещения менее 0.7 Å не показаны. Серой жирной прерывистой линией отмечено положение тройного стыка.

Литература

1. M.A. Shtremel. Strength of alloys. P.1. Defects of Lattice, Moscow, Metallurgiya (1982) 280 p. (in Russian).
2. A.A. Nazarov, O.A. Shenderova, D.W. Brenner. The Physics of Metals and Metallography. **98**(4), 339 (2004).
3. A.A. Nazarov, D.V. Bachurin. The Physics of Metals and Metallography. **96** (2), 128 (2003).
4. G. Palumbo, K.T. Aust. Scripta Metallurgica et Materialia. **24**, 1771 (1990).
5. S.G. Protasova, V.G. Sursaeve, L.S. Shvindlerman. Physics of the Solid State. **45**(8), 1471 (2003).
6. T. Frolov, Y. Mishin. Physical Review B. **79**, 174110 (2009).
7. A.G. Lipnitskii, I.V. Nelasov, Yu.R. Kolobov. Defect and Diffusion Forum. **309-310**, 45 (2011).
8. G.M. Poletaev, D.V. Dmitrienko, V.V. Diabdenkov, V.R. Mikrukov, M.D. Starostenkov. In: Influence of high energy impacts on the structure and properties of structural materials, ed. by V.E. Gromov, Novokuznetsk, Siberian State Industrial University (2013) V.1, 252 (in Russian) [Г.М. Полетаев, Д.В. Дмитриенко, В.В. Дябденков, В.Р. Микрюков, М.Д. Старостенков. В кн.: Влияние высокоэнергетических воздействий на структуру и свойства конструкционных материалов, под ред. В.Е. Громова, Новокузнецк, СибГИУ (2013) Т.1, 252].
9. F. Cleri, V. Rosato. Physical Review B. **48**(1), 22 (1993).
10. G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov. Physics of the Solid State. **52**(6) 1146 (2010).
11. A.N. Martynov, G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov. Letters on materials. **1** (1), 43 (2011) (in Russian) [А.Н. Мартынов, Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков. Письма о материалах. 1(1), 43 (2011)].
12. G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov, J.V. Patzeva. Fundamentalniye problemi sovremennogo materialovedeniya. **1** (2), 124 (2004) (in Russian) [Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков, Ю.В. Пацева. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 1(2), 124 (2004)].