

## Атомная структура и энергия тройных стыков границ наклона в никеле

Полетаев Г.М.<sup>1,†</sup>, Дмитриенко Д.В.<sup>1</sup>, Дябденков В.В.<sup>2</sup>, Микрюков В.Р.<sup>2</sup>,  
Старостенков М.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

<sup>2</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

<sup>†</sup> gmpoletaev@mail.ru

## Atomic structure and energy of triple junctions of tilt boundaries in nickel

G.M. Poletaev, D.V. Dmitrienko, V.V. Diabdenkov, V.R. Mikrukov, M.D. Starostenkov

<sup>1</sup>Altai State Technical University, Barnaul

<sup>2</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Методом молекулярной динамики исследована атомная структура и энергия тройных стыков границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в никеле. Показано, что энергия образования равновесных тройных стыков границ наклона, как особого дефекта, практически равна нулю, а сам тройной стык является, по сути, частью образующих его границ зерен. Отмечено, что в центре тройного стыка малоугловых границ наклона зачастую формируется бездефектная область.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, тройной стык, атомная структура, граница зерен, граница наклона, зернограничная дислокация.

Atomic structure and energy of triple junctions of  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  tilt boundaries in nickel were studied by the method of molecular dynamics. It is shown that the formation energy of equilibrium triple junctions of tilt boundaries as a special defect is practically zero, and a triple junction is, in fact, a part of its constituent grain boundaries. It is noted that in the center of a triple junction of low-angle tilt boundaries a defect-free region is often formed.

**Key words:** molecular dynamics, triple junction, atomic structure, grain boundary, tilt boundary, grain boundary dislocation.

### 1. Введение

Тройной стык зерен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограничные поверхности. Взаимные углы, под которыми располагаются границы зерен, определяются, как правило, энергией границ и их относительным натяжением, а также различными внешними воздействиями [1]. Углы между границами в стыках в большинстве случаев близки к  $120^\circ$ , что свидетельствует о примерно одинаковом натяжении многих границ. Тем не менее, для таких границ, как малоугловые или специальные, натяжение значительно меньше, чем для большеугловых границ, – углы между границами в тройных стыках с участием таких границ могут существенно отличаться от  $120^\circ$  [1-3].

Несмотря на то, что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. Некоторые исследователи указывают на различие свойств тройных стыков и составляющих их границ зерен. Например, в работах [4, 5] утверждается, что диф-

фузия вдоль тройных стыков протекает интенсивнее, чем вдоль границ. Тройные стыки оказывают влияние и на механические свойства материалов: прочность, пластичность и др. [4]. Изучение структуры и процессов, происходящих вблизи тройных стыков, на атомном уровне находится на начальном этапе. В настоящее время остается много вопросов, касающихся как структуры и структурно-энергетических параметров тройных стыков, так и кинетики процессов, происходящих с их участием.

Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики атомной структуры и энергии тройных стыков границ наклона в Ni.

### 2. Описание модели

Тройной стык зерен 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  $\langle 100 \rangle$ . Таким

образом, границы зерен, сходящиеся в тройном стыке, являлись границами наклона.

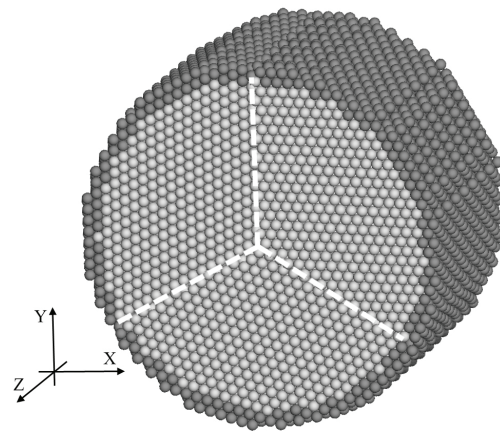
При построении расчетного блока сначала отдельно создавались три кристалла в форме параллелепипеда. Затем они поворачивались на заданный для каждого зерна угол вокруг оси  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$ . Следующим этапом являлось вырезание сегмента каждого зерна в соответствии с заданными углами между границами зерен в стыке. В настоящей работе углы между границами в стыке задавались равными  $120^\circ$ . После вырезания сегментов проводилось сопряжение зерен, при котором удалялись атомы, находящиеся от соседнего атома на расстоянии менее  $0,5 \text{ \AA}$ . Заключительным этапом являлось вырезание конечного расчетного блока в форме цилиндра. Количество атомов в расчетном блоке составляло около 25000. Пример получающегося в результате вышеописанных процедур расчетного блока приведен на рис. 1. Диаметр приведенного на рис. 1 цилиндрического расчетного блока 8 нм, длина вдоль оси Z – 5 нм.

На границы расчетного блока вдоль оси наклона всех зерен, 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, - атомам вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться (на рис. 1 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом).

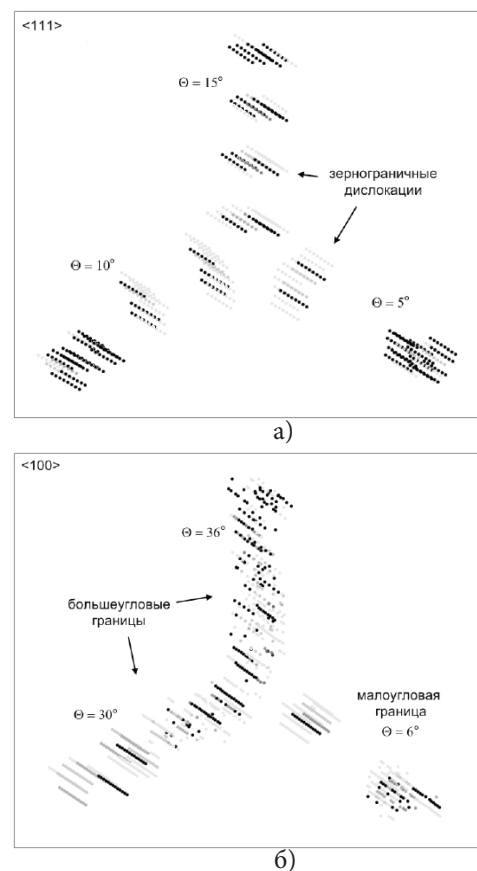
Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась динамическая релаксация структуры. В результате релаксации температура расчетного блока повышалась, поэтому после ее завершения расчетный блок охлаждался до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывались парным потенциалом Морза, параметры которого были взяты из работы [6], где они были рассчитаны по параметру решетки, модулю всестороннего сжатия, энергии сублимации. Радиус действия потенциалов ограничивался пятью координационными сферами.

### 3. Результаты и обсуждение

В процессе динамической релаксации на малоугловых границах зерен формировались зернограничные дислокации. На рис. 2 (а) изображено распределение свободного объема в расчетном блоке, содержащем тройной стык границ наклона  $\langle 111 \rangle$  с углами разориентации  $5^\circ$ ,  $10^\circ$  и  $15^\circ$ . Визуализация свободного объема осуществлялась путем расчета среднего расстояния от каждого атома до ближайших атомов. Если среднее расстояние незначительно отличалось от расстояния, соответствующего идеальному кристаллу, атом не изображался. В противном случае атом закрашивался в тот или иной оттенок серого цвета. Черный цвет соответствует наличию вблизи данного атома свободного объема, примерно равного объему вакансии, то есть, как если бы вблизи рассматриваемого атома находилась вакансия.

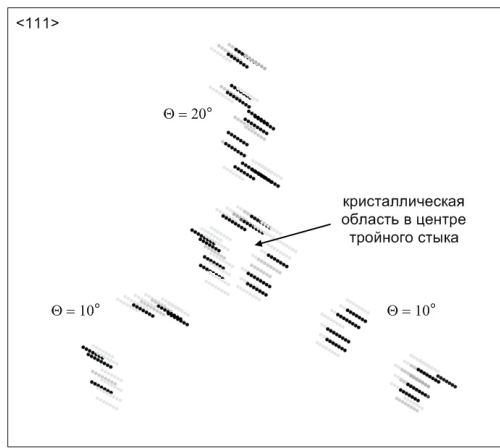


**Рис.1.** Расчетный блок, содержащий тройной стык зерен. Атомам, окрашенным в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента двигаться запрещалось (жесткие граничные условия). Вдоль оси Z – периодические граничные условия. Границы зерен обозначены белыми пунктирными линиями.

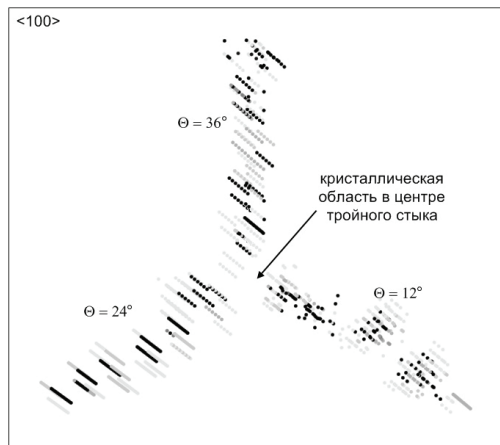


**Рис. 2.** Распределение свободного объема вблизи тройного стыка границ наклона: а)  $\langle 111 \rangle$  с углами разориентации  $5^\circ/10^\circ/15^\circ$ ; б)  $\langle 100 \rangle$  с углами разориентации  $6^\circ/30^\circ/36^\circ$ . В черный или серый цвет окрашены атомы, вблизи которых имеется избыточный свободный объем. Черные атомы – атомы, вблизи которых свободный объем соизмерим с вакансией.

На рис. 2 (а) отчетливо видны ядра зернограничных дислокаций. Их атомная структура подробно описана в работе [6]. Это краевые дислокации с периодически расположенными вдоль ядра ступенями. Ступени на дислокациях (или изломы), как было показано в работах [6,7], играют важную роль в диффузии по границам наклона (в случае малоугловых границ кручения почти такую же роль играют узлы сетки винтовых зернограничных дислокаций [8,9]). Атомы, окрашенные в черный цвет на



а)



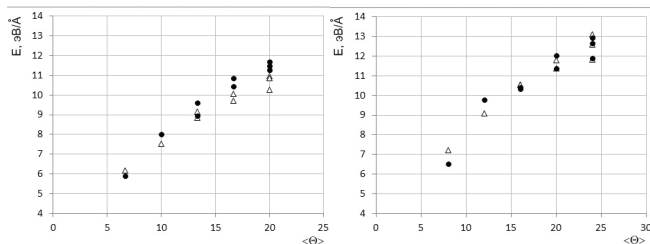
б)

**Рис.3.** Примеры кристаллической области в центре тройного стыка границ наклона: а)  $\langle 111 \rangle$   $10^\circ/10^\circ/20^\circ$ ; б)  $\langle 100 \rangle$   $12^\circ/24^\circ/36^\circ$ .

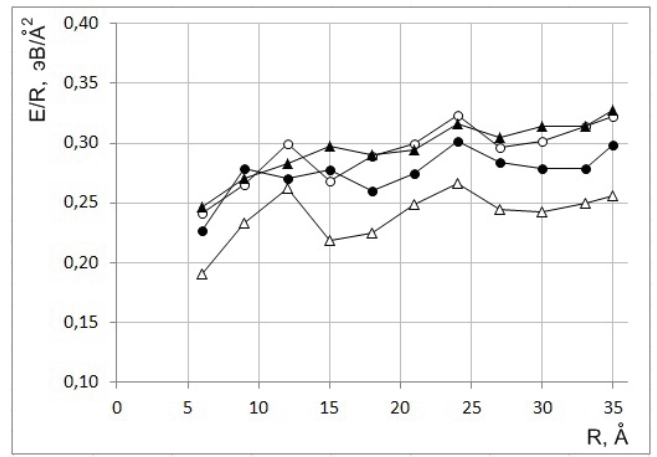
рис. 2 (а), по всей видимости, находятся вблизи изломов дислокаций.

На рис. 2 (б) изображено распределение свободного объема в расчетном блоке, содержащем стык двух большеугловых границ  $\langle 100 \rangle$  ( $30^\circ$  и  $36^\circ$ ) и одной малоугловой ( $6^\circ$ ). Большеугловые границы, как видно из рисунка, имеют больше свободного объема по сравнению с малоугловыми, что, в частности, подтверждается более высокой диффузионной проницаемостью таких границ [6].

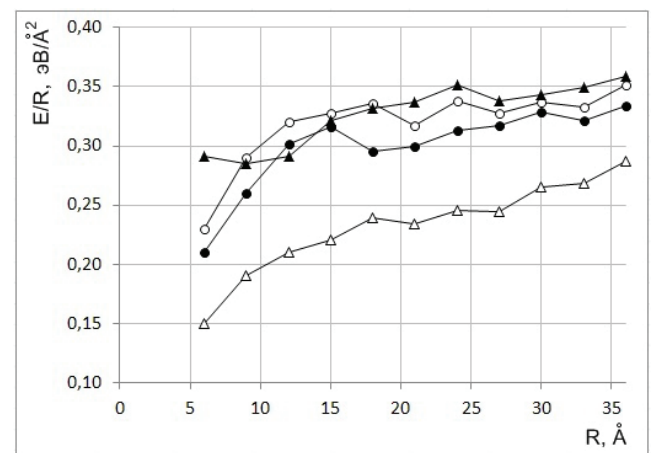
Во всех случаях, при стыке малоугловых или большеугловых границ, не наблюдалось каких-либо структурных особенностей, выделяющих тройной стык как особый дефект. При детальном рассмотрении он чаще всего являлся, по сути, продолжением границ зерен. Более того, во многих случаях, особенно при стыке малоугловых границ, в тройном стыке наблюдалось оттал-



**Рис. 4.** Энергия образования структуры расчетного блока в зависимости от среднего угла разориентации зерен. Белые треугольники – энергия  $E_g$ , рассчитанная как сумма энергий трех границ зерен. Черные кружки – энергия тройного стыка  $E$ , полученная в компьютерной модели.



а)



б)

**Рис. 5.** Отношение  $E/R$  в зависимости от  $R$ , где  $R$  – радиус расчетной области при определении энергии  $E$ : а) границы наклона  $\langle 111 \rangle$   $10^\circ/10^\circ/20^\circ$  (белые треугольники),  $10^\circ/15^\circ/25^\circ$  (черные кружки),  $10^\circ/20^\circ/30^\circ$  (белые кружки),  $15^\circ/15^\circ/30^\circ$  (черные треугольники); б) границы наклона  $\langle 100 \rangle$   $12^\circ/12^\circ/24^\circ$  (белые треугольники),  $12^\circ/18^\circ/30^\circ$  (черные кружки),  $12^\circ/24^\circ/36^\circ$  (белые кружки),  $18^\circ/18^\circ/36^\circ$  (черные треугольники).

кивание зернограницных дислокаций, в результате чего сам центр тройного стыка становился бездефектным (рис. 3). Бездефектная кристаллическая область в центре тройного стыка могла иметь радиус до 5-7 Å.

При значительном отличии энергии стыкующихся границ зерен в процессе структурной релаксации местоположение тройного стыка изменялось, и углы между границами в стыке отличались от  $120^\circ$ . Как уже говорилось выше, углы между границами в стыке зависят от взаимного натяжения границ, которое определяется их энергией образования и, возможно, энергией тройного стыка для заданной конфигурации.

Для того чтобы определить имеет ли тройной стык энергию образования, как особый дефект, для всех рассмотренных вариантов стыков границ были получены разности энергии образования заданной структуры в расчетном блоке  $E$  и теоретическое значение суммарной энергии трех границ зерен  $E_g$ , приходящиеся на единицу длины расчетного блока вдоль оси  $Z$ .

Энергия образования заданной структуры в расчетном блоке определялась по формуле

$$E = \frac{U - NE_s}{L_z}, \quad (1)$$

где  $U$  – потенциальная энергия расчетного блока после структурной релаксации и охлаждения;  $N$  – число атомов в расчетном блоке, за исключением атомов, которым в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться;  $E_s$  – энергия атома в идеальном кристалле (энергия сублимации);  $L_z$  – длина расчетного блока вдоль оси  $Z$ .

Величина  $E$  теоретически должна быть равна сумме произведений энергий границ на их длины и энергии тройного стыка:

$$E = E_{r1}l_1 + E_{r2}l_2 + E_{r3}l_3 + E_{TC}, \quad (2)$$

Зная энергии и длины границ зерен можно вычислить суммарную энергию трех границ зерен,

$$E_r = E_{r1}l_1 + E_{r2}l_2 + E_{r3}l_3 = E - E_{TC}, \quad (3)$$

которая, если энергия тройного стыка  $E_{TC}$  ненулевая, должна быть меньше величины  $E$ .

На рис. 4 для тройных стыков границ наклона  $\langle 111 \rangle$  (а) и  $\langle 100 \rangle$  (б) в зависимости от среднего угла разориентации зерен приведены значения величины  $E$ , найденной по формуле (1), и  $E_r$ , найденной по формуле (3). При определении величины  $E_r$  энергии границ зерен были взяты из работы [6], в которой они определялись с использованием того же потенциала, что и в настоящей работе.

Как видно из рис. 4, величины  $E$  и  $E_r$  совпадают, что говорит о сравнительно малом значении энергии тройного стыка или вовсе равенстве этой энергии нулю. Для дополнительной проверки этого результата были получены зависимости отношения  $E/R$  от  $R$ , где  $R$  – радиус цилиндрической расчетной области при определении энергии  $E$  (ось цилиндра расчетной области совпадает с осью цилиндра расчетного блока и приблизительно совпадает с линией тройного стыка). Если допустить, что  $l_1 = l_2 = l_3 = R$  и  $E_{TC} > 0$ , то отношение

$$\frac{E}{R} = E_{r1} + E_{r2} + E_{r3} + \frac{E_{TC}}{R} \quad (4)$$

должно увеличиваться по мере уменьшения радиуса расчетной области  $R$ . Однако, как видно из рис. 5, при уменьшении  $R$ , наоборот, в большинстве случаев наблюдается снижение отношения  $E/R$ , что еще раз свидетельствует об отсутствии энергии образования тройного стыка как особого дефекта.

Снижение величины  $E/R$  при малых  $R$ , по-видимому, объясняется, во-первых, несовпадением центра (или оси) расчетной области и тройного стыка, и, во-вторых, отталкиванием дислокаций в центре тройного стыка с образованием бездефектной области.

#### 4. Заключение

Таким образом, как показало молекулярно-динамическое моделирование, тройной стык границ наклона не является особым дефектом кристаллической структуры, в том смысле, что его энергия образования близка к нулю и он, по сути, является частью стыкующихся

границ зерен. Более того, для многих рассмотренных в работе тройных стыков малоугловых границ наклона наблюдалось образование небольшой бездефектной области в центре тройного стыка.

Следует заметить, что сделанные в настоящей работе выводы относятся к равновесным тройным стыкам. Стыки границ в реальных металлах в результате зернограничных скольжений, захвата решеточных дислокаций, деформации и т.д., как известно, могут служить местом накопления дислокаций и иных дефектов [10], впрочем, как и сами границы зерен. В этом случае, по-видимому, тройные стыки уже могут иметь структурно-энергетические особенности, отличающие их от образующих эти стыки границ зерен.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №12-08-98046-р\_сибирь\_а и №12-02-98000-р\_сибирь\_а.*

#### Литература

1. Штрель М.А. Прочность сплавов. Ч 1. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982, 280 с.
2. Назаров А.А., Бачурин Д.В. Геометрически необходимые дисклинации в тройных стыках границ зерен в нанокристаллах. ФММ, 2003, Т. 96, № 2, С. 12-18.
3. Назаров А.А., Шендерова О.А., Бреннер Д.У. Атомное компьютерное моделирование тройных стыков специальных границ наклона в никеле. ФММ, 2004, Т. 98, № 4, С. 5-10.
4. Протасова С.Г., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С. Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии. ФТТ, 2003, Т. 45, № 8, С. 1402-1405.
5. Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction. Phys. Rev. B, 2009, V. 79, P. 174110 (5).
6. Полетаев Г.М., Юрьев А.Б., Громов В.Е., Старостенков М.Д. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах и интерметаллиде Ni3Al. Новокузнецк: изд-во СибГИУ, 2008, 160 с.
7. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК металлах. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2005, № 2, С. 124-129.
8. Полетаев Г.М., Мартынов А.Н., Старостенков М.Д. Структура и энергия границ зерен кручения в ГЦК металлах. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2010, Т. 7, № 4, С. 27-34.
9. Мартынов А.Н., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Атомный механизм диффузии по малоугловым границам кручения в ГЦК металлах. Письма о материалах, 2011, Т. 1, № 1, С. 43-46.
10. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Предел текучести и пластическая деформация нанокристаллических материалов. Успехи механики, 2003, № 1, С. 68-125.