

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА [100] В МЕТАЛЛАХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ

М.Д. Старостенков, Б.Ф. Демьянов, С.Л. Кустов, Е.Л. Грахов, Е.Г. Свердлова

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, кафедра Общей физики.*

В работе методами компьютерного моделирования исследуются специальные границы зерен (ГЗ) наклона с осью разориентации [100] в алюминии и упорядоченных сплавах Ni_3Al и NiAl со сверхструктурой L1_2 и B2 соответственно. Межатомное взаимодействие описывается парным полуэмпирическим потенциалом Морза. Исследования ГЗ показали, что границы имеют несколько устойчивых состояний. Получены зависимости энергии стабильных состояний от типа ГЗ. Атомная структура ГЗ характеризуется сложной картиной пространственных смещений атомов. Поле напряжений в ядре ГЗ имеет как сдвиговую, так и нормальную компоненту. Проведена оценка величины относительного избыточного объема в ядре ГЗ.

ВВЕДЕНИЕ

Границы зерен (ГЗ) являются важными дефектами, влияющими на многие свойства поликристаллических материалов. В последние годы ведется активное изучение структуры и свойств ГЗ и механизмов их влияния на такие процессы как пластическая деформация и разрушение, рекристаллизация и текстурообразование, ползучесть и диффузия [1].

Интерпретация процессов, происходящих на ГЗ, должна быть основана на анализе атомной структуры границ. ГЗ являются единственными дефектами кристалла, об атомной структуре которых еще нет общепринятых представлений. Сегрегации примесей и охрупчивание многих конструкционных материалов, процессы диффузии, поддержание равновесной концентрации вакансий в кристалле, электрофизические свойства напрямую связаны с атомной структурой ГЗ и их взаимодействием с другими дефектами.

Экспериментальные исследования структуры ГЗ на атомном уровне, несмотря на развитие высокоразрешающей электронной микроскопии, не позволяют достичь необходимой точности, поэтому большое значение имеют теоретические модели.

Наиболее распространенной является модель совпадающих узлов. Модель совпадающих узлов рассматривает две взаимно разориентированные решетки [2]. При определенных углах разориентации, называемых специальными, часть узлов совпадают и образуют решетку совпадающих узлов (PCY). Плотность совпадающих узлов характеризуется параметром Σ и связана с ним как обратная величина. Модель PCY широко используется для исследования атомной структуры ГЗ [3-5]. Использование трансляционных степеней свободы в рамках модели PCY позволяет описать зернограницные дефекты и перестройку ГЗ [3]. Недостатком модели PCY является то, что она использует геометрический критерий при анализе атомной структуры ГЗ и не

учитывает атомную релаксацию в области дефекта.

В настоящее время сформировался мощный метод исследования структуры дефектов – компьютерный эксперимент. Важным достоинством этого метода является энергетический подход к поиску устойчивых состояний дефектов и вариантов их перестройки. Методами компьютерного моделирования исследуются многие дефекты, в том числе и ГЗ. Такие исследования с использованием атомной релаксации обнаруживают более сложную структуру, не предсказываемую моделью РСУ: избыточный объем, дополнительные сдвиги, метастабильные состояния [6-8] и другие эффекты, которые подтверждаются результатами прямых наблюдений методами высокоразрешающей электронной микроскопии [9-11].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе развивается подход, который ранее применялся для исследования плоских дефектов в упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$. В серии работ [12,13] приведены результаты компьютерных расчетов ДУ, АФГ, двойников, которые показывают хорошее согласие полученных данных с экспериментом, что свидетельствует об адекватности применяемого подхода. С другой стороны, применение единой методики позволит выявить общие закономерности, присущие всем типам плоских дефектов, включая ГЗ. Основные моменты используемой методики заключаются в следующем. Межатомное взаимодействие аппроксимируется парным потенциалом Морза. Процедура определения параметров потенциала описана в работе [14]. Радиус действия потенциала ограничен тремя координационными сферами. Энергия ГЗ $E_{ГЗ}$ определяется как разность энергии кристалла, содержащего ГЗ, и энергии идеального кристалла. Релаксация кристалла осуществляется методом молекулярной статистики.

Моделируемый блок идеального кристалла строился как упаковка плоскостей типа $(0kl)$. Для образования симметричной ГЗ в центре блока выбиралась плоскость, и атомам верхней половины кристалла придавались координаты, являющиеся зеркальным отражением положений атомов нижней половины. Плоскость симметрии $(0kl)$ при этом становилась плоскостью ГЗ. На рис.1 в качестве примера показана структура ГЗ(012). Атомная структура такой ГЗ совпадает со структурой в модели РСУ. Расчетная ячейка имеет площадь равную площади одной структурной единицы, показанной на рис.1 отрезком AD.

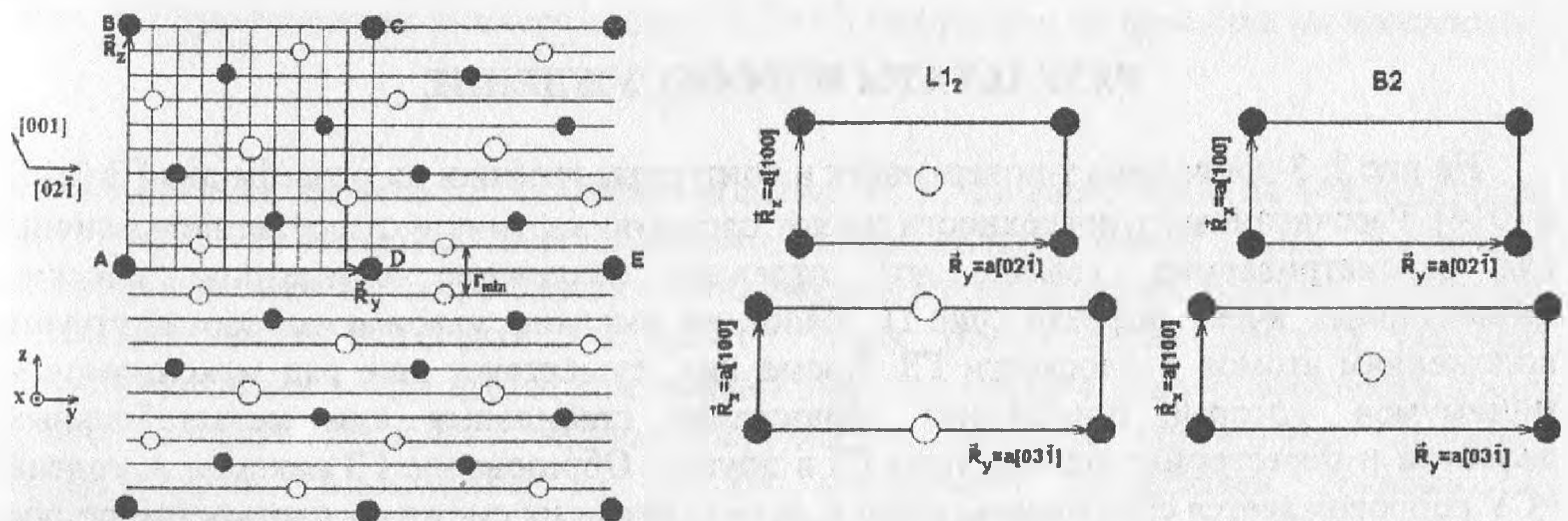


Рис. 1. Структура ГЗ[100](012) в упорядоченном сплаве со сверхструктурой $L1_2$. Узлы РСУ показаны кружками большого размера. Ось x направлена вдоль оси поворота [100], ось y – вдоль плоскости дефекта AE , ось z – нормально плоскости дефекта. $ABCD$ – элементарная ячейка РСУ, r_{min} показывает величину сближения атомов. Рядом показаны типы плоских элементарных ячеек для сверхструктуры $L1_2$ и $B2$ на примере ГЗ(012) и ГЗ(013).

На рис.1 также показаны типы плоских элементарных ячеек в плоскости дефекта для ГЗ с осью разориентации $[100]$ в сплавах со сверхструктурами $L1_2$ и $B2$. Блок кристалла с ГЗ имеет бесконечные размеры вдоль плоскости дефекта за счет периодических граничных условий, накладываемых на расчетную ячейку вдоль осей x и y , и достаточные размеры вдоль оси z , чтобы атомы в плоскости дефекта не чувствовали поверхность. Размер расчетной ячейки в направлении нормальном плоскости ГЗ подбирался таким образом, чтобы энергия ГЗ не зависела от расстояния по оси z .

Одним из широко применяемых и эффективных методов анализа устойчивых конфигураций плоских дефектов (дефектов упаковки, антифазных границ) является метод построения γ -поверхности [15], которая представляет собой зависимость удельной энергии ГЗ от вектора сдвига одной части кристалла относительно другой вдоль плоскости дефекта. В нашей работе метод построения γ -поверхности для границ зерен применялся для нахождения устойчивых состояний дефекта и вариантов их перестройки. Смещение носит сканирующий характер, в результате чего осуществляется перебор всех возможных положений одной части кристалла относительно другой по площади элементарной ячейки. Для каждого положения рассчитывается энергия ГЗ и строится γ -поверхность – зависимость энергии ГЗ от вектора смещения. Для успешного исследования энергетического профиля γ -поверхности следует выбрать достаточное количество расчетных точек. В данной работе расчеты проводились для 625-1500 равномерно распределенных по площади элементарной ячейки точек. Стартовой конфигурацией для построения γ -поверхности служит ГЗ в модели РСУ. Кристаллогеометрические характеристики исследуемых ГЗ приведены в таблице.

Т а б л и ц а. Кристаллогеометрические характеристики ГЗ. (hkl) – индексы Миллера плоскости ГЗ; Θ – угол разориентации; Σ – обратная величина плотности совпадающих узлов.

(hkl)	(012)	(013)	(023)	(014)	(015)	(017)	(034)	(035)
Θ	53,13°	36,87°	67,38	28,07°	22,62°	16,26°	73,74°	61,93°
Σ	5	5	13	17	13	25	25	17

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2, 3 приведены γ -поверхности и контурные графики их рельефа для ГЗ (013) и (014). Рассчитанные γ -поверхности имеют сложную картину и существенно отличны для рассматриваемых границ, что отражает различную симметрию плоских элементарных ячеек дефекта (рис.1). Наиболее высокие максимумы соответствуют положениям атомов в плоскости ГЗ. Кроме них, существует еще ряд максимумов и минимумов, которые определяют образование стабильных или метастабильных дефектов и перестройку одного типа ГЗ в другой. Образование ГЗ наклона в модели РСУ сопровождается сближением атомов, принадлежащих смежным плоскостям по обе стороны от границы на расстояние меньшее, чем радиус первой координационной сферы ($r_{\min}$ на рис.1), что приводит к их перекрытию. Перекрывающиеся атомы могут давать существенный вклад в увеличение энергии.

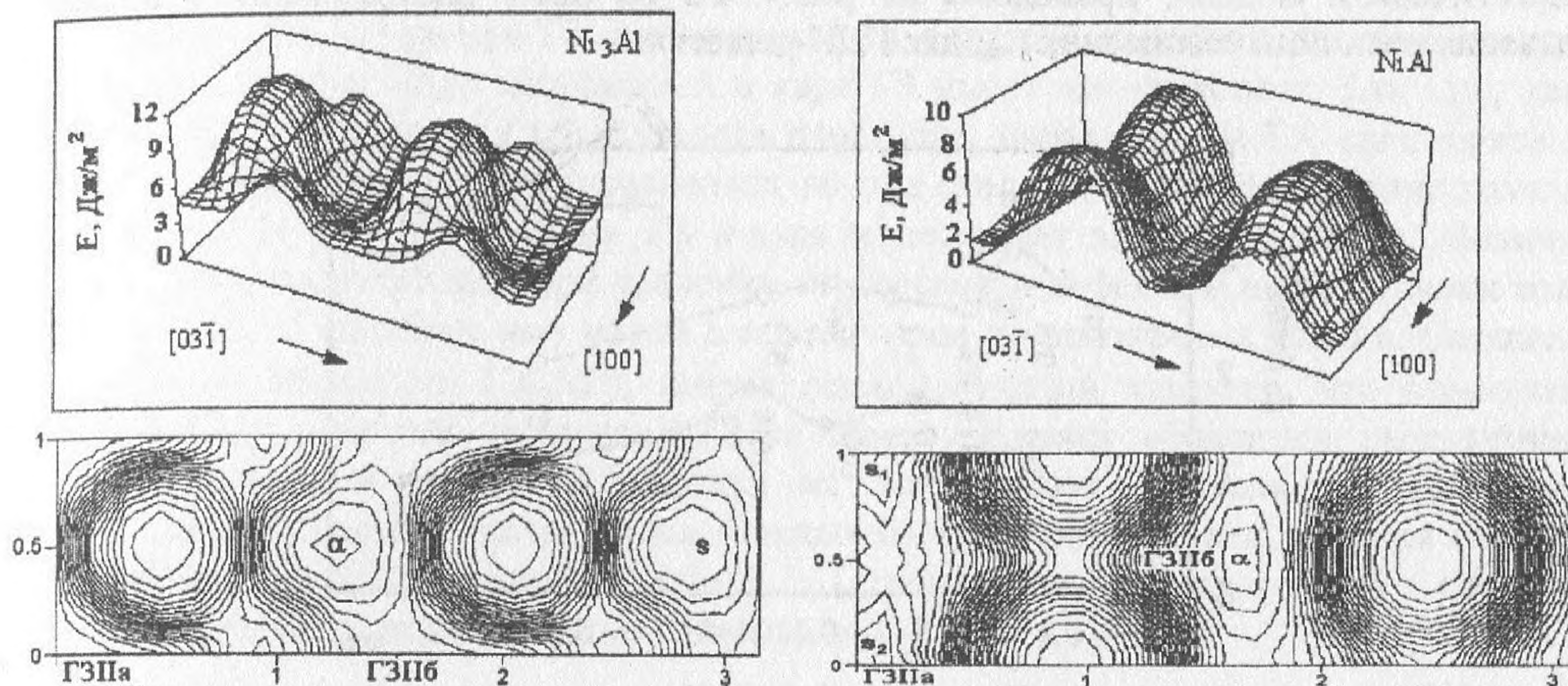


Рис. 2. Энергетические γ -поверхности ГЗ $\Sigma=5[100](013)$ и их проекции на плоскость дефекта.

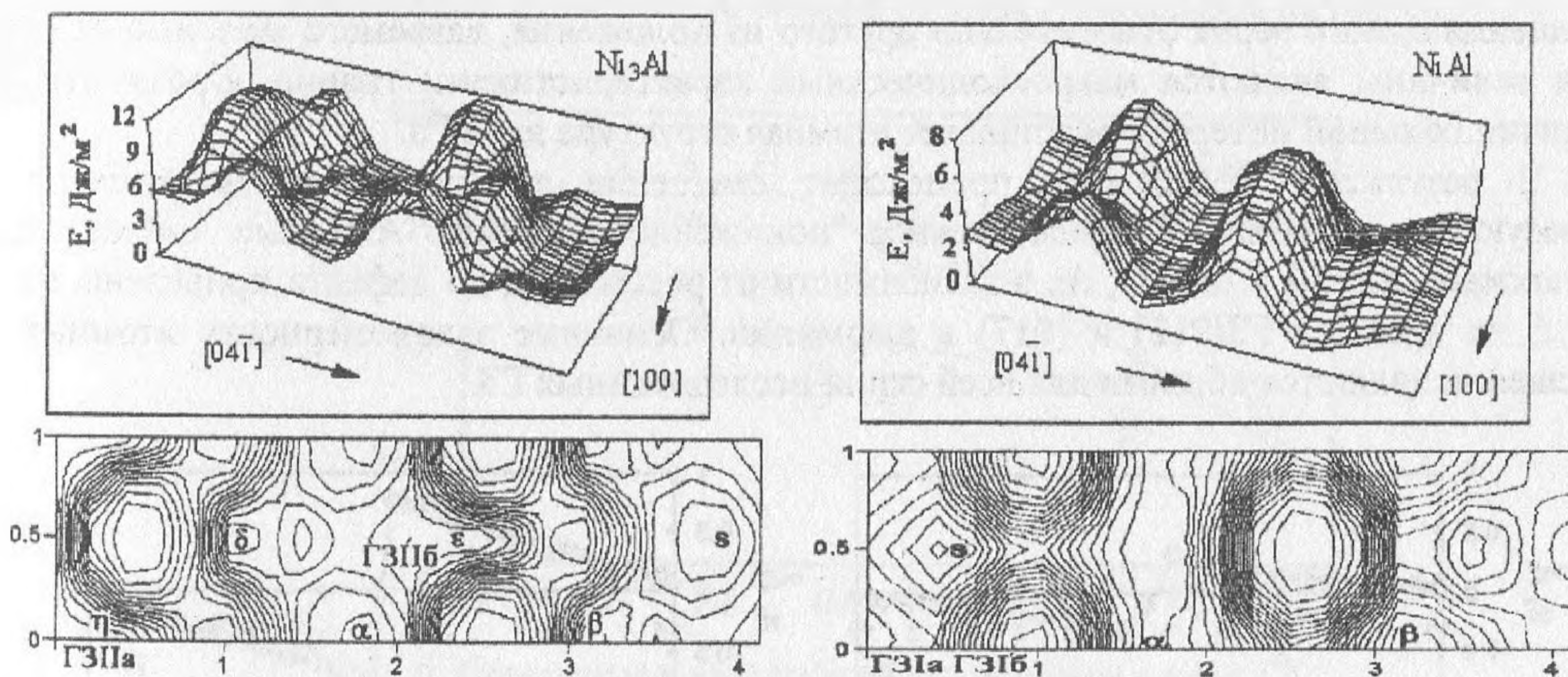


Рис. 3. Энергетические γ -поверхности ГЗ $\Sigma=17[100](014)$ и их проекции на плоскость дефекта.

Анализ показал, что все ГЗ, даваемые моделью РСУ, соответствуют на γ -поверхности максимумам и являются нестабильными. Стабилизация может быть достигнута переходом в один из энергетических минимумов путем дополнительного смещения. Смещения вдоль плоскости ГЗ одного зерна относительно другого разводят перекрывающиеся в ядре атомы и понижают энергию дефекта. На γ -поверхности обеих границ имеется несколько минимумов, соответствующих устойчивым атомным конфигурациям. Минимумы на рис.2,3 обозначены греческими буквами. В исследованных ГЗ имеется несколько устойчивых состояний. Самый глубокий минимум определяет стабильное состояние ГЗ, остальные минимумы дают метастабильные состояния. Обозначения минимумов приведены на рис.2 и 3. Стабильные состояния обозначены символом s. Например, сплав Ni_3Al ГЗ(013) имеет 2 устойчивых состояния, ГЗ(014) – 6 устойчивых состояний. В NiAl ГЗ(013) имеется 2 состояния, в ГЗ(014) – 4 состояния. Зависимости энергии стабильных (т.е. имеющих минимальное значение энергии) состояний E от типа ГЗ, полученные в структурно-

энергетической модели, приведены на рис.4. ГЗ на рис.4 расположены в порядке убывания величины сближения $r_{\min}$ для ГЦК-решетки.

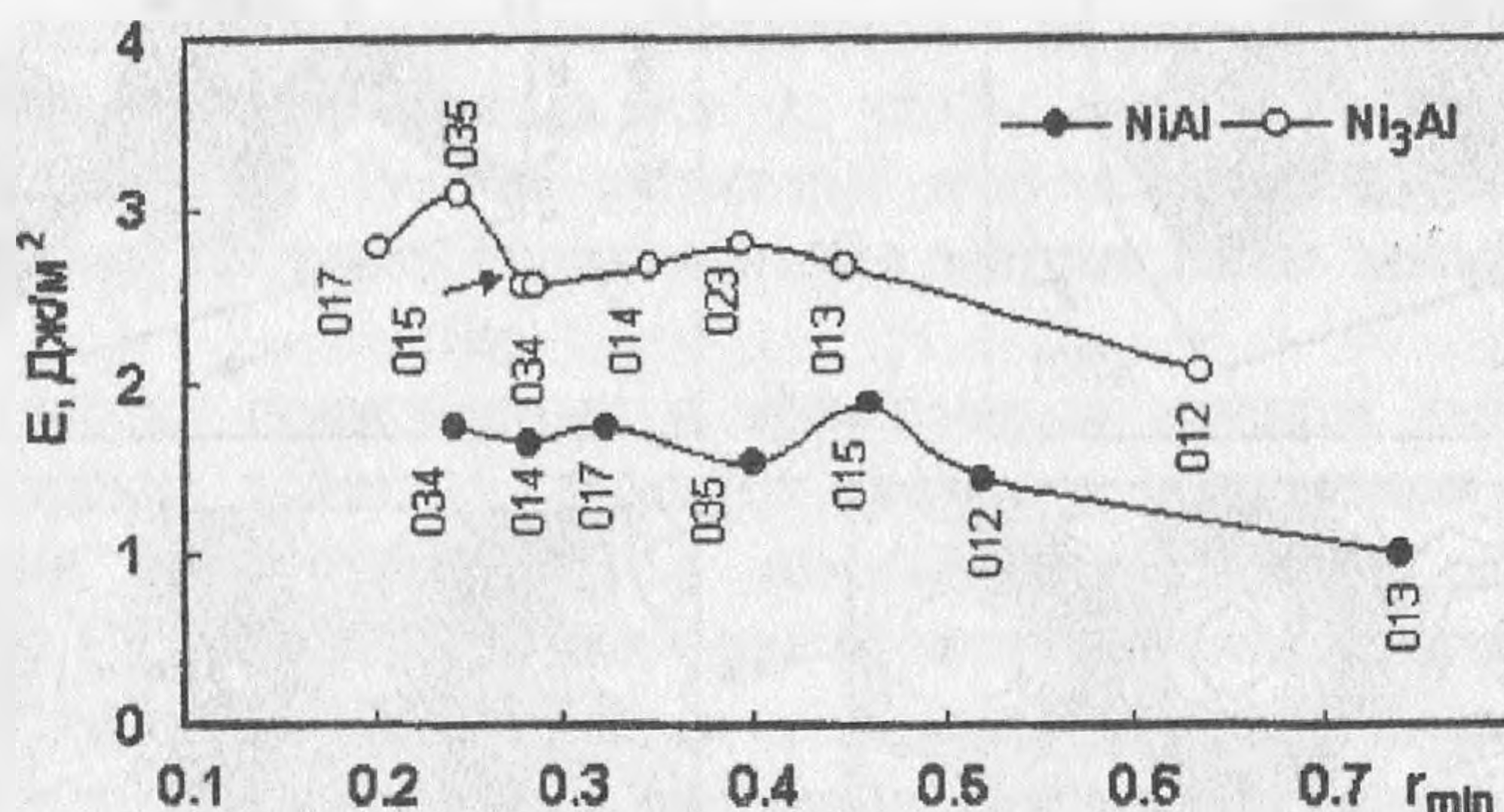


Рис. 4. Зависимость энергии ГЗ наклона $[100] (0kl)$ в упорядоченных сплавах Ni_3Al и $NiAl$ от величины сближения атомов в ядре ГЗ.

Метод построения γ -поверхности дает энергию устойчивых состояний и величину смещения одного зерна относительно другого из положения, даваемого моделью РСУ. Эти величины являются макроскопическими характеристиками границ. Кроме этих величин, большой интерес представляет атомная структура ядра ГЗ.

В результате релаксации происходит смещение атомов из узлов решеток, образующих границу, и существенное понижение энергии. Атомные смещения релаксированной ГЗ Δx , Δy , Δz в зависимости от расстояния до дефекта приведены на рис.5 на примере ГЗ(012) и (017) в алюминии. Основные закономерности атомных смещений являются общими для всей серии исследованных ГЗ.

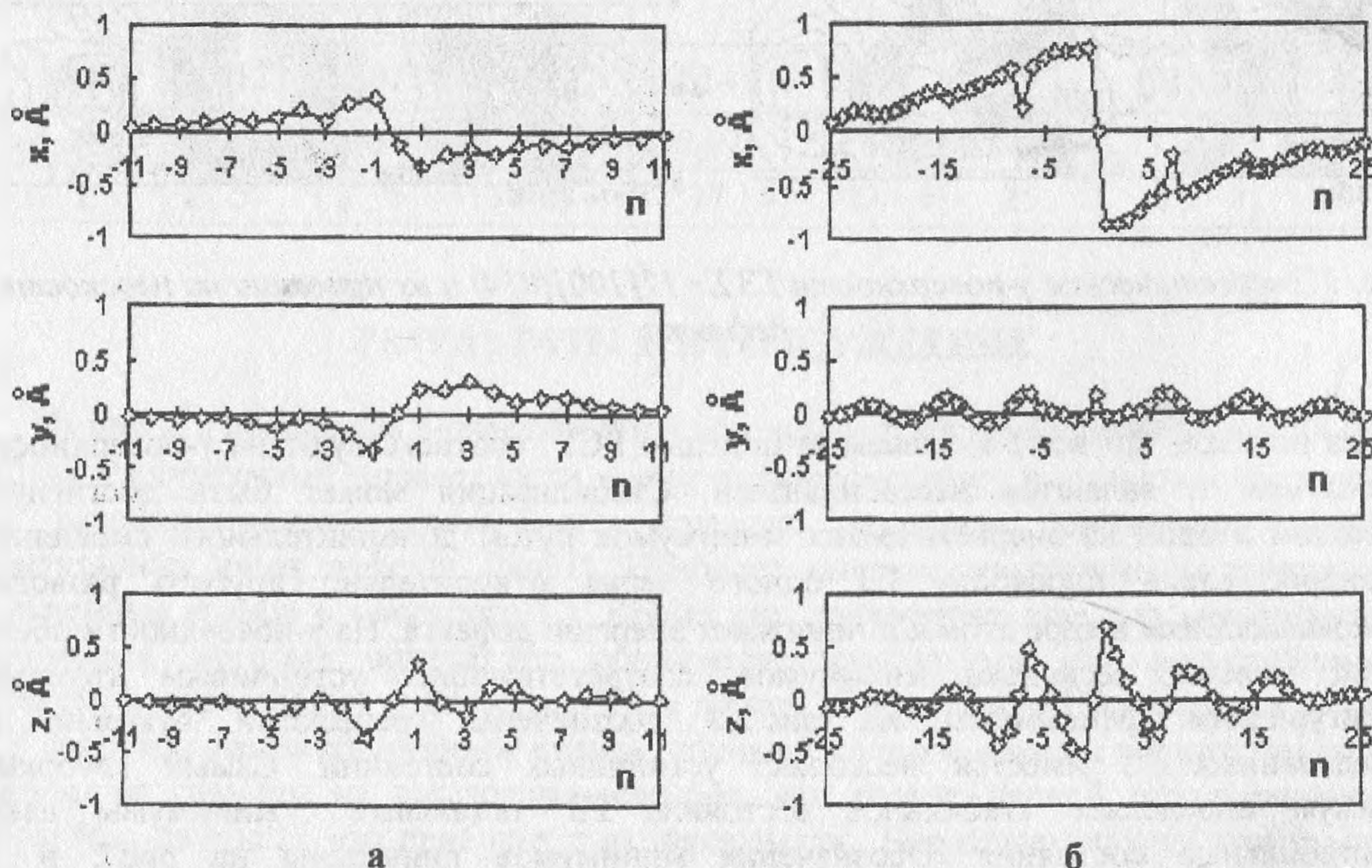


Рис. 5. Зависимость атомных смещений (Å) вдоль осей x , y и z в ядре ГЗ в алюминии от номера n атомной плоскости $(0kl)$: а – ГЗ (012), б – ГЗ (017).

Видно, что структура ГЗ характеризуется сложной картиной пространственных смещений атомов. Поле напряжений в ядре ГЗ имеет как сдвиговую (Δx , Δy), так и нормальную компоненту (Δz). Атомные плоскости, параллельные ГЗ, сдвигаются как целое в противоположных направлениях по обе стороны от дефекта. Сдвиг разводит сблизившиеся при образовании ГЗ атомы и понижает энергию дефекта. Величина сдвига постепенно спадает при удалении от плоскости дефекта и на расстоянии около $8\text{\AA}$ становится пренебрежимо малой для всех типов исследованных границ. Смещения, нормальные плоскости ГЗ (Δz), имеют осциллирующий характер, что приводит к образованию слоистой структуры ГЗ с чередующимися областями растяжения и сжатия. Атомы в плоскости дефекта не испытывают смещений. В центре ГЗ расположена область с увеличенным межплоскостным расстоянием, которая связана с отталкиванием сблизившихся атомов. Относительный избыточный объем в центральной части ядра ГЗ можно оценить по формуле:

$$\Delta V/V_0 = \Delta d/a,$$

где ΔV – изменение объема в ядре ГЗ; V_0 – объем идеальной части кристалла; Δd – изменение межплоскостного расстояния в ядре ГЗ; a – параметр решетки. Зависимости величины относительного избыточного объема от типа ГЗ показаны на рис.6.

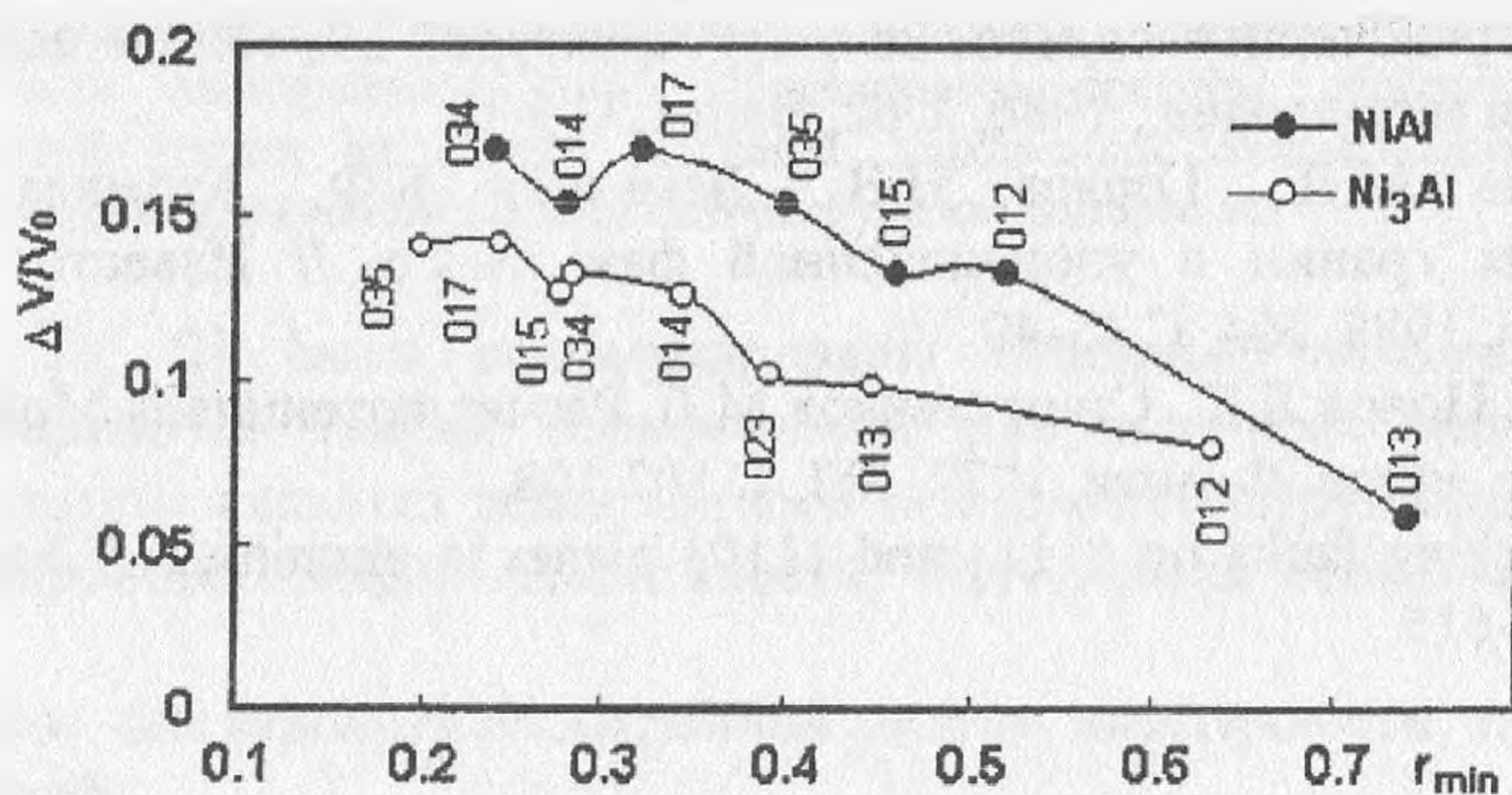


Рис. 6. Относительный избыточный объем в ядре ГЗ.

Расчеты, проведенные в нашей модели, имеют важное значение для понимания многих зернограницных свойств металлов и сплавов. Они показали, что в сплавах ГЗ имеют несколько устойчивых состояний, различающихся энергией и атомной структурой. Внешние напряжения или термические воздействия могут приводить к перестройке ГЗ и изменению свойств поликристаллов и особенно микро- и нанокристаллических материалов.

Список литературы

1. Кайбышев Л.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987, 214 с.
2. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.H. Coincidence site lattice and complete pattern lattices in cubic crystals // Acta. Cryst. A. 1974, Vol.30, Part.2, P.197-207.
3. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980, 156 с.

4. Андреева А.В. Кристаллография межкристаллитных поверхностей раздела // Поверхность, 1983, №1, С.5-18.
5. Brokman A., Balluffi R.W. Coincidence lattice model for the structure and energy of grain boundaries // Acta Met., 1981, Vol.29, N10, P.1703-1719.
6. Wolf D. Correlation between energy and structure of grain boundaries in bcc metals. I. Symmetrical boundaries on the (110) and (100) planes // Phil. Mag.B, 1989, Vol.59, N6, P.667-680.
7. Chen S.P., Srolovitz D.J., Voter A.F. Computer simulation on surfaces and [001] symmetric tilt grain boundaries in Ni, Al, and Ni₃Al // J. Mater. Res., 1989, Vol.4, No.1, P.62-77.
8. Мазилова Т.И., Михайловский И.М. Множественность структур границ зерен и решетка зернограницных сдвигов // ФТТ, 1995, Т.37, №1, С.206-210.
9. Merkle K.L. Rigid-body displacement of asymmetric grain boundaries // Scripta Met., 1989, Vol.23, N.9, P.1487-1492.
10. Krakow W. Structural multiplicity observed at a $\Sigma=5$ /[001] 53.1° tilt boundary in gold // Phil. Mag. A, 1991, Vol.63, N.2, P.233-240.
11. M.Shamsuzzoha, I.Vazquer, P.A.Deymier, D.J.Smith. The atomic structure of a $\Sigma=5$ [001]/(310) grain boundary in an Al-5%Mg alloy by high-resolution electron microscopy. // Interface Science, 1996, Vol.3, N3, P.227-234.
12. Старостенков М.Д., Горлов Н.В., Царегородцев А.И., Демьянов Б.Ф. Состояние решетки упорядоченных сплавов со сверхструктурой L₁₂ вблизи дефектов упаковки // Физ. мет. и металловед., 1986, Т.62, Вып.1, С.5-12.
13. Старостенков М.Д., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф. Атомная конфигурация двойниковых границ в упорядоченной фазе Ni₃Fe. // Известия вузов. Черная металлургия, 1988, №4, С.45-49.
14. Козлов Э.В., Попов Л.Е., Старостенков М.Д. Расчет потенциала Морза для твердого золота // Изв. вузов. Физика, 1972, №3, С.107-108.
15. Vitek V. Stacking faults on {111} and {110} planes in aluminium.// Scripta Met., 1975, Vol.9, P.611-615.