

УДК 538.931

*М.Д. СТАРОСТЕНКОВ, Р.Ю. РАКИТИН***АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ДИФФУЗИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ, ИМЕЮЩИЕ МЕСТО ВБЛИЗИ АСИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ТЕТРАГОНАЛЬНОМ СПЛАВЕ CuAu I С ОСЯМИ НАКЛОНА <100> И <001>**

Методом молекулярной динамики исследована атомная конфигурация в структуре асимметричных границ зерен наклона в упорядоченном сплаве CuAu I с ГЦТ-симметрией и сверхструктурой  $L1_0$ . Исследования выполнены для трех значений углов разориентации:  $7^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $22^\circ$  для границ зерен с осями наклона в направлениях <100> и <001>. Выявлены отличительные особенности структурной перестройки границы зерна и механизмы диффузии при различных температурах.

**Ключевые слова:** моделирование, диффузионные механизмы, границы зерен.

**Введение**

Неотъемлемой частью структуры поликристаллов являются границы зерен (ГЗ), которые служат источниками и стоками структурных дефектов: точечных (вакансий и межузельных атомов), планарных и дислокаций [1]. Поэтому ГЗ могут оказывать определяющее влияние на такие физико-механические свойства материалов, как пластичность, диффузия, рекристаллизация, разрушение, упрочнение и др. Вблизи ГЗ диффузионный процесс протекает значительно интенсивнее, чем в объеме зерна [2]. Однако до настоящего времени отсутствуют однозначные представления о механизмах, реализующих зернограничную диффузию. Как правило, толщина ГЗ является значительно меньшей по сравнению с объемом зерна (до 10 нм). Свойства ГЗ по этой причине определяются на микроскопическом, атомном уровне, т.е. ГЗ можно рассматривать как наноструктурную прослойку в объемном материале. По этим причинам экспериментальные исследования свойств ГЗ и в настоящее время являются сложной и не всегда разрешимой задачей. В связи с этим исследование атомной конфигурации и свойств ГЗ методами компьютерного моделирования являются актуальной задачей. В [3, 4] атомная конфигурация границ ГЗ наклона в упорядоченных сплавах исследовалась с использованием модифицированного метода вариационной квазистатики. Было показано, что состояние решетки в металлах и сплавах характеризуется сложными трехмерными смещениями атомов. Смещения имеют сдвиговую и нормальную составляющую. В сплавах, в отличие от металлов, наблюдается расщепление атомных плоскостей на подплоскости, состоящие из атомов одного сорта. Характерной особенностью атомных смещений является их осциллирующая зависимость расстояния до ГЗ. Осцилляции атомных смещений приводят к чередованию областей сжатия и растяжения в ядре ГЗ.

В [5] методом молекулярной динамики исследовалась атомная структура и механизмы диффузии в трехмерных металлах Ni, Al, Cu вблизи асимметричных ГЗ с осями наклона вдоль направлений <111> и <100>, а в [6] подобные исследования были проведены для интерметаллида  $Ni_3Al$ . Было обнаружено, что атомная структура ГЗ представляется асимметричными относительно плоскости границы трехмерными осциллирующими смещениями атомов. В структуре ГЗ явно прослеживаются зернограничные дислокации (ЗГД), а в сплаве к ним добавляются сверхструктурные дислокации, разделенные полосками антифазных границ. Диффузия вблизи таких границ представляется комбинацией трех механизмов: миграции атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций, циклического механизма вблизи ядер и образования цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой. Роль и вклады данных механизмов зависят от угла разориентации границ и температуры эксперимента. На графике зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры наблюдается излом. Это соответствует невыполнению закона Аррениуса, объясняемому наличием нескольких механизмов диффузии, заключающихся на различных температурных интервалах.

Следует ожидать, что в материалах, имеющих симметрию кристаллической решетки отличную от кубической, должна проявляться анизотропия свойств ГЗ и механизмов диффузии вблизи них.

В настоящей работе исследуется атомная конфигурация и диффузия, имеющие место в границентрированной тетрагональной (ГЦТ) решетке сплава CuAu I сверхструктуры  $L1_0$  вблизи несимметричной ГЗ наклона с осью разориентации  $\langle 100 \rangle$  с параметрами тетрагональности  $a/c$ , взятыми из работы [7].

### 1. Модель эксперимента

Расчетный блок создавался посредством разворота одного из двух кристаллов CuAu на угол  $\theta$  вокруг оси  $\langle 100 \rangle$ . Вдоль данного направления, как и в направлении  $\langle 010 \rangle$ , упаковываются биатомные по составу атомные плоскости  $\{100\}$  или  $\{010\}$ , расстояние между которыми равно  $a/2$ . При ориентации оси поворота в направлении  $\langle 001 \rangle$  наблюдается чередующаяся последовательность моноатомных плоскостей, расстояние между которыми равно  $c/2$ . Получающийся расчетный блок обрезался по краям с целью предотвращения образования пустот и представлял собой бикристалл сплава CuAu I с несимметричной границей  $\langle 100 \rangle$  в центре. Вдоль оси наклона границы накладывались периодические граничные условия, что обеспечивало свободное перемещение ЗГД, вдоль двух других осей – жесткие. Количество атомов в расчетном блоке варьировалось от  $2 \cdot 10^5$  до  $3 \cdot 10^5$  в зависимости от конфигурации границы и подбиралось таким образом, чтобы исключить влияние жестких границ. Ось наклона  $\langle 100 \rangle$  была сонаправлена с осью  $Z$ . Ось  $X$  направлена перпендикулярно плоскости межзеренной границы в глубь ГЗ, ось  $Y$  – вдоль границы зерна, перпендикулярно оси наклона. Заходящие за линию границы зерна атомы удалялись. Для приведения полученного таким образом бикристалла в равновесное состояние проводилась низкотемпературная релаксация в течение 10 пс компьютерного времени (1000 шагов) с последующим охлаждением бикристалла до температуры близкой к 0 К. При этом в процессе низкотемпературной релаксации атомы переходят в положения с минимальной энергией. Для выявления особенностей строения границ зерен, зависимости диффузии от величины угла разориентации зерен эксперименты проводились на кристаллах с различными значениями угла  $\theta$ . За малоугловую границу зерен принимались кристаллы с  $\theta = 7^\circ$ , за большеугловую  $\theta = 22^\circ$ , так же рассматривалась граница с промежуточным углом разориентации  $\theta = 16^\circ$ . Обоснование выбора данных углов разориентации подробно рассмотрено в [8, 9].

Созданные в процессе низкотемпературной релаксации расчетные блоки использовались как стартовые в последующих экспериментах. Продолжительность экспериментов составляла 100 пс компьютерного времени, при этом расчетный блок выдерживался при заданной температуре. Значение температуры в эксперименте составляло от 0 К до температуры плавления бикристалла. При нагреве расчетного блока была предусмотрена возможность изменения параметра решетки в зависимости от коэффициента температурного расширения. По завершении эксперимента расчетный блок охлаждался до 0 К с целью исключения тепловых смещений атомов.

Для описания межатомного взаимодействия в расчетном блоке сплава CuAu I использовались парные межатомные потенциалы Морзе, которые для пары атомов сортов  $K$  и  $L$  записываются в виде

$$\varphi_{KL}(r) = D_{KL} \beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r} (\beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r} - 2), \quad (1)$$

где  $\alpha_{KL}$ ,  $\beta_{KL}$ ,  $D_{KL}$  – параметры потенциала, определяющие взаимодействие атомов сорта  $K$  и  $L$ ;  $r$  – расстояние между атомами, которые определялись подгонкой по известным свойствам материалов [10].

Использование потенциала Морзе обусловлено приемлемым качеством результатов и оптимальными затратами машинного времени. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде исследований [8, 9, 11, 12]. Взаимодействие между атомами для сплава CuAu I учитывалось на расстоянии, включающем три координационных сферы. Сравнение для парных и многочастичных потенциалов, проведенное в работах [8, 9], показало, что результаты, получаемые с использованием потенциала Морзе и потенциала с сильной связью Клеры – Розато, имеют зачастую не только качественное, но и количественное сходство.

Для оценки параметров диффузии рассчитывались средние коэффициенты диффузии вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , которые определялись по формулам

$$D_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(x_{0i} - x_i)^2}{2t}, \quad D_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_{0i} - y_i)^2}{2t}, \quad D_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(z_{0i} - z_i)^2}{2t}. \quad (2)$$

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

Средний коэффициент диффузии рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов  $D_x$ ,  $D_y$  и  $D_z$ :

$$D = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z). \quad (3)$$

Для нахождения энергии активации диффузии строились графики зависимости логарифма диффузии от обратной температуры. Согласно уравнению Аррениуса [14], зависимость  $\ln(D)$  от  $T^{-1}$  должна быть прямолинейной. Энергия активации определялась по формуле

$$Q = -k \operatorname{tg} \alpha = -k \frac{\partial \ln D}{\partial (T^{-1})}. \quad (4)$$

Сплавы отличаются от однокомпонентных металлов наличием в них ближнего порядка, то есть порядком расположения атомов разных сортов в ближайшем соседстве. Численно параметр ближнего порядка определялся отношением  $N_n^{AB}$  – числа пар атомов  $A$  и  $B$ , находящихся на расстоянии, равном радиусу  $n$ -й координационной сферы, к числу пар атомов  $A$  и  $B$ , которые находились бы на этом расстоянии при полностью хаотическом их распределении по узлам решетки [15]:

$$\sigma_n^{AB} = 1 - \frac{N_n^{AB}}{N \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_i} = 1 - \frac{P_n^{AB}}{C_B}, \quad (5)$$

где  $C_n$  – число атомов на  $n$ -й координационной сфере;  $P_n^{AB}$  – вероятность обнаружить на  $n$ -й координационной сфере атом сорта  $B$  при условии, что в центральном узле располагается атом  $A$ ;  $N$  – общее число атомов. При этом значение параметра ближнего порядка  $\sigma$  позволяло определить характер структурных перестроек вблизи границ зерен.

Эксперименты проводились с использованием авторской программы [13]. Для анализа структуры бикристалла на всех этапах эксперимента использовался большой набор специальных визуализаторов: визуализаторы атомных смещений, визуализатор фазового состава, визуализатор распределения фазового состава, визуализатор атомных рядов, диаграммы радиального распределения и распределения смещений атомов и др. [9]. Помимо этого, для детального изучения структуры границ зерен также использовалась процедура отображения бикристалла сплава по отдельным подрешеткам его компонент.

## 2. Особенности атомных смещений вблизи несимметричной границы зерен наклона $\langle 100 \rangle$ CuAu I в процессе низкотемпературной релаксации

После создания расчетной ячейки вдоль границы зерен образуется соответствующий узор из сегментов повторяемости. По мере увеличения угла плотность сегментов повышается. В процессе низкотемпературной динамической релаксации за счет атомных смещений исходная структура расчетного блока модифицируется в иную периодическую структуру, основным элементом которой являются ЗГД. Таким образом, детальное изучение атомных смещений, приводящих к образованию ЗГД в сплаве CuAu I, позволяет понять особенности атомных механизмов диффузии вблизи несимметричных границ зерен наклона.

Для исследования процесса атомных перестроек при низкотемпературной динамической релаксации в данной работе применялся визуализатор атомных смещений, позволяющих отслеживать динамику атомных перемещений не только для сплава CuAu I в целом, но и для каждой его компоненты по отдельности.

На рис. 1 представлена картина атомных смещений, возникающая в ходе низкотемпературной релаксации вблизи границы  $\langle 100 \rangle$ . Смещения изображены отрезками, соединяющими начальное и конечное положение каждого атома. Для улучшения визуального восприятия атомные смещения увеличены в три раза.

Как видно из рисунка, для малоугловых границ характерны вихревые коллективные атомные смещения, похожие на выявленные в работе [11]. Подобные механизмы коллективных смещений

приводили к миграции границы зерен. При этом в областях, в которых вихревые смещения, созданные атомами соседних зерен, двигались в разных направлениях, возникали ЗГД. Состав и количество атомов, участвующих в кооперативных вихревых смещениях, зависел от плоскости (100). Стопка плоскостей {100} представляется их чередованием со сдвигом на  $1/2 \langle 110 \rangle$ . Обозначим последовательность таких плоскостей  $ABABAB\dots$ . В рассмотренном случае к образованию ЗГД в плоскости  $A$  приводили коллективные смещения атомов Au, а в плоскости  $B$  – атомов Cu. Общее количество атомов, участвующих в смещениях в плоскости (100), достигало нескольких десятков. Появление подобного механизма можно объяснить недостаточностью свободного объема в области ГЗ и низкой энергией активации миграции малоугловой границы зерен.

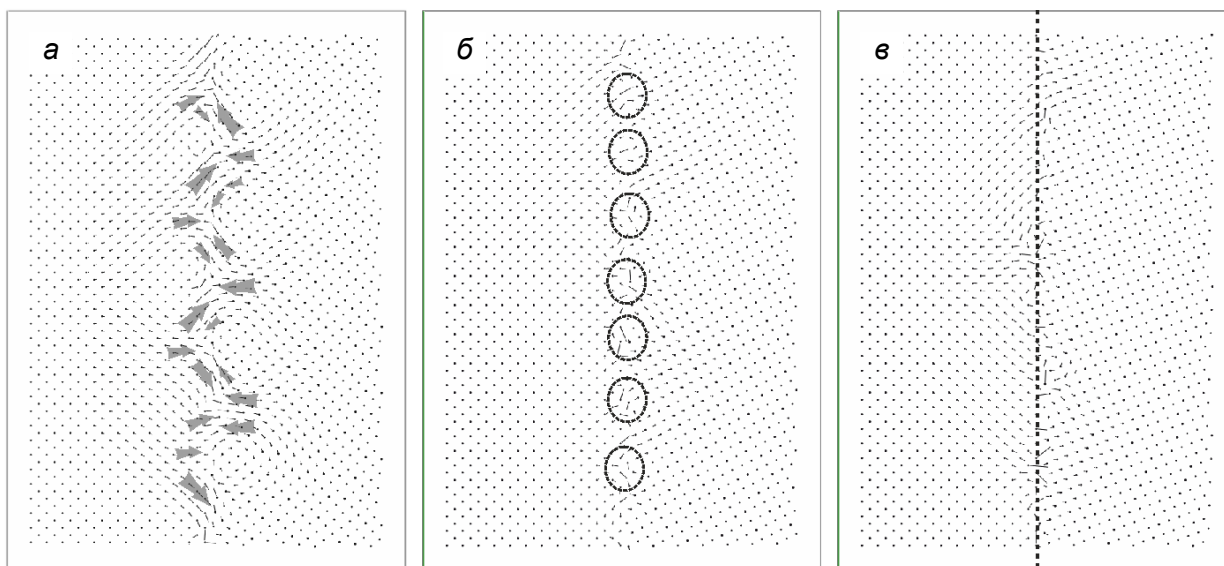


Рис. 1. Атомные смещения в биатомной плоскости (100) в сплаве CuAu I с границей зерен наклона  $\langle 100 \rangle$  с углами разориентации  $7^\circ$  (а),  $16^\circ$  (б) и  $22^\circ$  (в). Смещения представлены отрезками в масштабе 1:3. Начальное положение атомов показано черным кружком, серыми стрелками – направление коллективных атомных смещений, овалами – положение ЗГД, прерывистой линией – положение ГЗ

В целом величина смещений не превышает  $2E$  в зонах свободного объема. По мере удаления от плоскости ГЗ вихревые смещения уменьшаются до полного их исчезновения. Величина смещений для отдельных компонентов оказывается различной. Для плоскости  $A$  атомы Cu смещаются не более чем на величину межплоскостного расстояния, что выражается в незначительной релаксации подрешетки Cu. В свою очередь, для плоскости  $B$  наблюдается обратная картина – происходит значительная перестройка атомов в подрешетки Cu вблизи ГЗ. Помимо коллективных атомных смещений наблюдаются парные атомные смещения, приводящие к образованию участков хорошего сопряжения зерен.

По мере увеличения угла разориентации вихревой характер движения атомов исчезает. Смещения атомов локализуются вблизи плоскости ГЗ и быстро убывают при переходе в глубь зерна. При увеличении угла разориентации максимальная величина смещений уменьшается. В большеугловых ГЗ преобладают смещения, направленные под углом к плоскости ГЗ. В случае границы зерен с углом разориентации  $16^\circ$  удается выделить участки с наиболее значительными смещениями. В данных областях, как показывает анализ результирующей атомной структуры, возникают ЗГД. В случае же  $22^\circ$  смещения не локализованы и распределены вдоль всей плоскости ГЗ. Характер смещений атомов в случае большеугловых границ приводит к образованию областей с избыточным свободным объемом – области образования вакансий, а также областей с локальным напряжением – области образования межузельных атомов, краудионов, состоящих из атомов Au или Cu.

Как показывает анализ атомных смещений во всем объеме бикристалла, перемещения атомов в соседних плоскостях носят коллективный характер. При этом количество атомов, участвующих в таких смещениях, с увеличением угла разориентации уменьшается. Направления смещений лежат в плоскости (100), в направлении  $\langle 100 \rangle$  смещений не выявлено.

Как и в случае несимметричных границ в сплаве  $Ni_3Al$  [11], смещения атомов в ходе низкотемпературной релаксации в сплаве  $CuAu I$  не являются симметричными относительно плоскости ГЗ. Подобный характер релаксации приводит к неравномерному сопряжению зерен, что вызывает миграцию и фасетирование ГЗ. Интенсивность данных процессов уменьшается с увеличением угла разориентации зерен.

Основным результатом релаксационных процессов при низкотемпературной релаксации является формирование несимметричных границ зерен, представляющих собой комплекс зернограничных дислокаций (при малых углах разориентации) и совокупность точечных и планарных дефектов (при больших углах разориентации).

### 3. Особенности атомных смещений вблизи несимметричной границы зерен наклона $\langle 001 \rangle$ $CuAu I$ в процессе низкотемпературной релаксации

На рис. 2 приведены картины смещений атомов, имеющие место в двух соседних моноатомных плоскостях в сплаве  $CuAu I$  с несимметричной границей зерен наклона  $\langle 001 \rangle$ . Вихревой характер смещения в плоскости, перпендикулярной ГЗ, сохраняется. Смещения отдельных атомов  $Cu$  оказываются большими, однако кооперативные перемещения более четко выражены в плоскости, состоящей из атомов  $Au$  (рис. 2, *а, в*). Кроме того, в отличие от ГЗ предшествующей ориентации вблизи них возникают дополнительные смещения атомов  $Au$  в направлении  $\langle 001 \rangle$  (рис. 2, *г*) за пределы собственных плоскостей их залеганий. Смещение атомов в плоскостях, содержащих атомы  $Cu$ , происходит только в этих плоскостях (рис. 2, *б*).

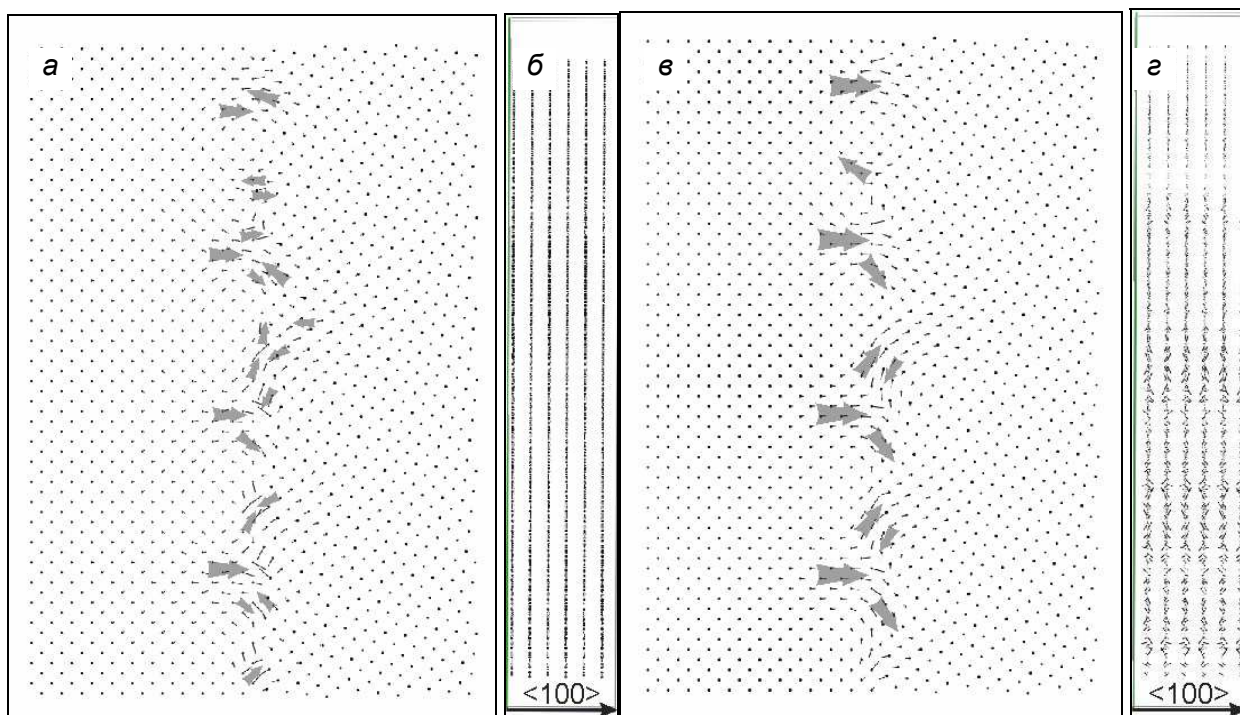


Рис. 2. Атомные смещения в моноатомных плоскостях  $(001)$  в сплаве  $CuAu I$  с границей зерен наклона  $\langle 001 \rangle$  с углом разориентации  $7^\circ$ : *а* – плоскость, состоящая из атомов  $Cu$ ; *б* – проекция плоскостей, состоящих из атомов  $Cu$ , на плоскость ГЗ; *в* – плоскость, состоящая из атомов  $Au$ ; *г* – проекция плоскостей, состоящих из атомов  $Au$ , на плоскость ГЗ. Смещения представлены отрезками в масштабе 1:3

При увеличении угла разориентации интенсивность коллективных смещений уменьшается при уменьшении дополнительных смещений атомов  $Au$  за пределы их собственных плоскостей (рис. 3). В целом величина смещений атомов  $Cu$  оказывается больше смещений атомов  $Au$ .

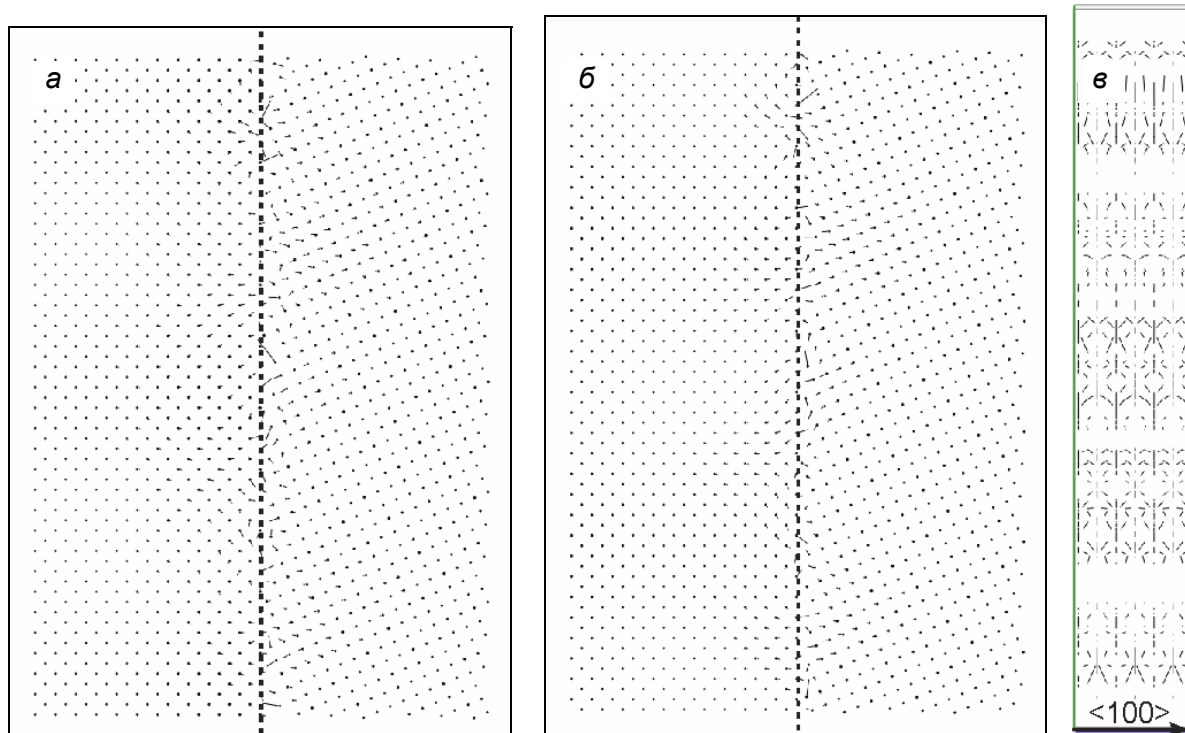


Рис. 3. Атомные смещения в моноатомных плоскостях (001) в сплаве CuAu I с границей зерен наклонна  $\langle 001 \rangle$  с углом разориентации  $22^\circ$ : *a* – плоскость, состоящая из атомов Cu; *б* – плоскость, состоящая из атомов Au; *в* – проекция плоскостей, состоящих из атомов Au, на плоскость ГЗ, показаны смещения больше  $0,5 \text{ \AA}$ . Смещения представлены отрезками в масштабе 1:3. Прерывистой линией показано положение ГЗ

#### 4. Атомная структура несимметричной границы зерен наклона $\langle 100 \rangle$ в сплаве CuAu I

Полученные конфигурации расчетных блоков бикристаллов сплава CuAu, содержащих равновесные несимметричные границы зерен с осями наклона  $\langle 100 \rangle$  и значениями углов разориентации  $7^\circ$ ,  $16^\circ$  и  $22^\circ$ , показаны на рис. 4. Основным элементом атомной структуры несимметричных границ зерен являются ЗГД. Наличие прочих дефектов зависит от исходных параметров границы: угла разориентации и ориентации оси наклона границы. Ниже рассматривается атомная структура несимметричных границ зерен наклона после релаксационного разогрева в течение  $0,01 \text{ нс}$  и последующего охлаждения до  $0 \text{ К}$ .

На рис. 4, *a* показана атомная конфигурация несимметричной границы зерен наклона  $\langle 100 \rangle$   $\theta = 7^\circ$  в плоскости *A*. Видно, что граница зерен состоит из чередующихся полосок АФГ  $1/2 \langle 110 \rangle \{100\}$  термического типа компонента Au и полосок идеальной структуры  $L1_0$ . Подобные прослойки АФГ являются областями локального нарушения сверхструктурного порядка, включающими 3–4 плоскости типа  $\{100\}$ . Подобная структура несимметричных границ была получена в работе [11] для сплава  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Особенностью строения рассмотренных границ является то, что тип прослойки АФГ зависел от номера плоскости (100). Как видно из рис. 4, *б*, в плоскости *B* образуются полоски АФГ  $1/2 \langle 110 \rangle \{100\}$  термического типа компонента Cu. Таким образом, в соседних плоскостях (100) наблюдается чередование полосок АФГ, состоящей из различных компонентов сплава, и нарушение сверхструктурного порядка происходит в первом случае за счет Cu, а во втором – за счет Au.

Помимо АФГ основу структуры малоугловых границ зерен составляет последовательность дислокаций, образующих дислокационную стенку. Вектор Бюргера отдельной дислокации равен  $S \langle 110 \rangle$ . Ядра дислокаций, образованные рядами атомов соседних зерен, как правило, не пересекаются. Как видно из рис. 4, *a*, дислокации, образованные рядами атомов соседних зерен, обрамляют АФГ. Вблизи ядер дислокаций сосредоточены области локализации свободного объема, которые можно трактовать наличием вакансий, при этом плотность их является незначительной.

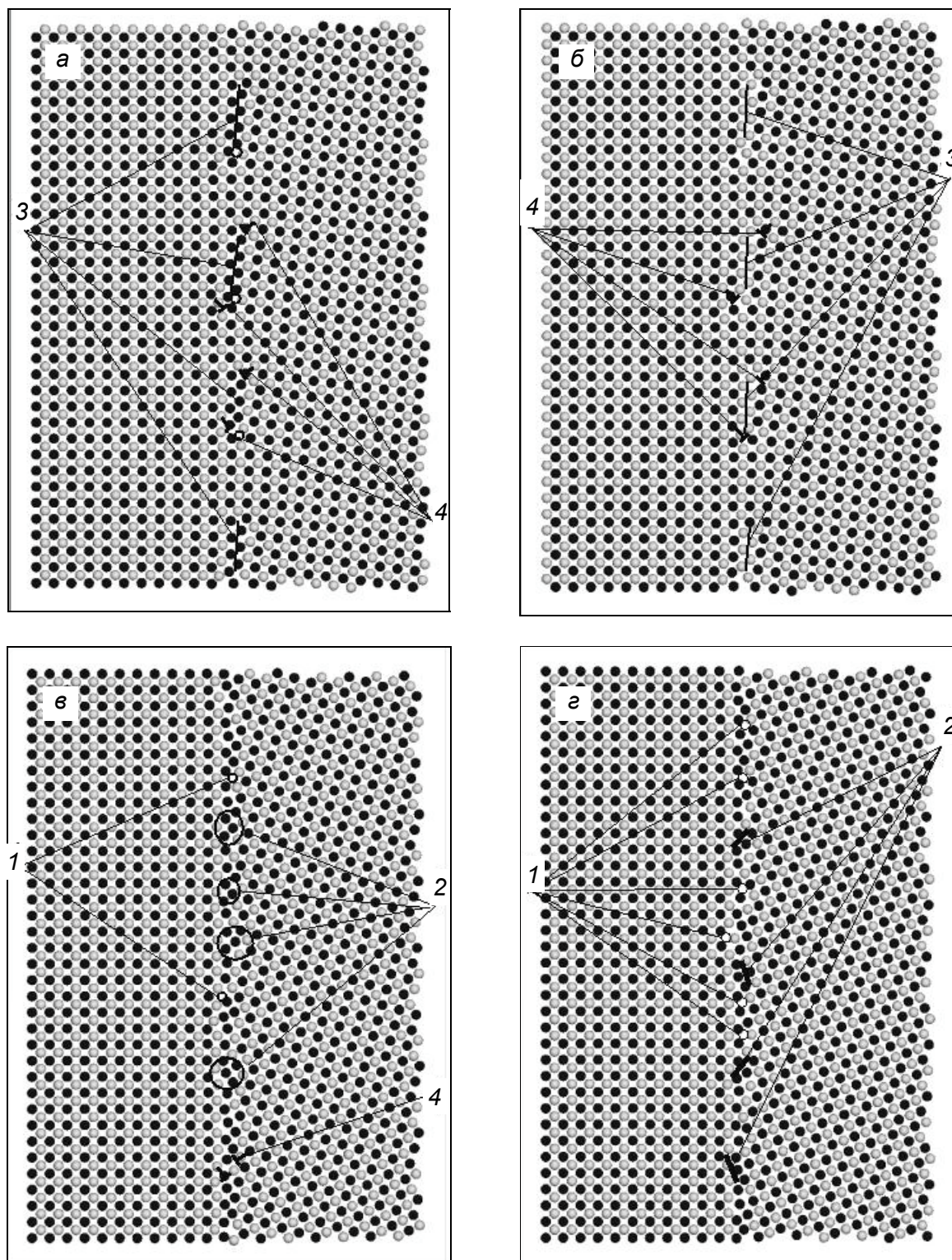


Рис. 4. Атомная структура CuAu I с несимметричной границей зерен наклона  $\langle 100 \rangle$  с углом  $\theta = 7^\circ$ , показана биатомная плоскость: а)  $\theta = 7^\circ$ , плоскость A; б)  $\theta = 7^\circ$ , плоскость B; в)  $\theta = 16^\circ$ ; г)  $\theta = 22^\circ$ . Условные обозначения: светлые кружки – атомы Cu; темные кружки – атомы Au; 1 – зернограничные вакансии; 2 – внедренные атомы Au, образующие сегрегации; 3 – полоски АФГ термического типа  $S \langle 110 \rangle \{100\}$ ; 4 – зернограничные дислокации

С увеличением угла разориентации зерен плотность зернограничных дислокаций возрастает, вследствие чего граница становится более «рыхлой» (рис. 4, в). Увеличение плотности ЗГД приво-

дит к уменьшению прослоек АФГ, а при дальнейшем увеличении угла разориентации – к их исчезновению (рис. 4, *з*). В приграничной области, в зависимости от рассматриваемой плоскости, атомы одного компонента внедряются в пустоты с образованием сегрегаций атомов Cu или Au в последовательности плоскостей *A* и *B*.

При рассмотрении симметричных границ зерен  $\langle 100 \rangle$  с углом разориентации  $\theta = 22^\circ$  (рис. 4, *з*) вся граница выглядит как единый дефект. При детальном рассмотрении можно выделить вакансии и вакансионные комплексы, а также, в зависимости от рассматриваемой плоскости, внедренные атомы Au (плоскость *A*) и внедренные атомы Cu (плоскость *B*), наличие которых приводит к образованию областей выделения компонента.

Детальное рассмотрение атомных структур симметричных границ зерен различной морфологии показывает, что скопление различных конфигураций ЗГД, полосок АФГ и точечных дефектов создает на границе зерен сложную картину областей сжатия и растяжения, подобно показанной в [8, 9, 11]. Области сжатия и растяжения можно трактовать как перераспределение свободного объема вблизи дефектов, которое создает благоприятные условия для возникновения зернограничной диффузии вдоль ядер ЗГД, а также для более сложных механизмов диффузии.

### 5. Атомная структура несимметричной границы зерен наклона $\langle 001 \rangle$ в сплаве CuAu I

На рис. 5 представлены атомные конфигурации границ зерен в двух последовательных моноатомных плоскостях. Как следует из рисунка, структура ГЗ содержит ЗГД, в ядрах которых выделяются области свободного объема, причем в плоскости, состоящей из атомов Cu, свободный объем оказывается больше.

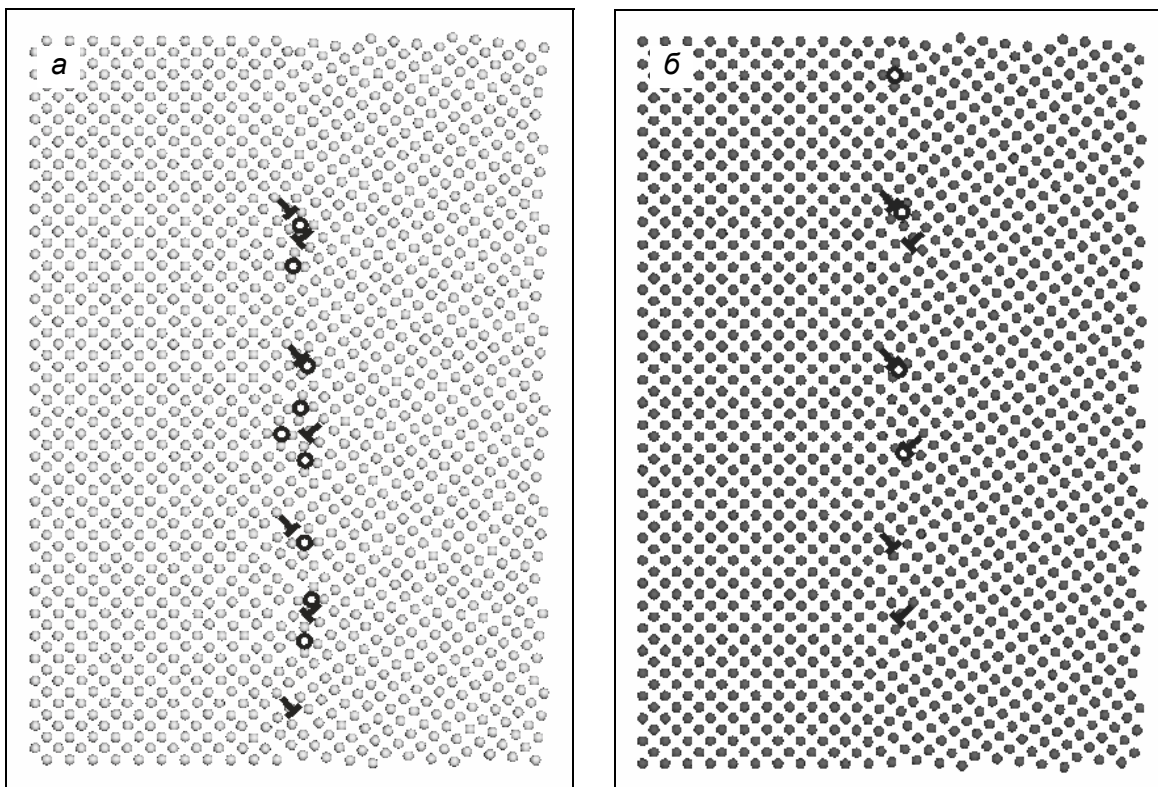


Рис. 5. Атомная структура CuAu I с несимметричной границей зерен наклона  $\langle 001 \rangle$  с углом разориентации  $\theta = 7^\circ$ , показаны моноатомные плоскости двух соседних плоскостей (001): *a* – плоскость, состоящая из атомов Cu; *б* – плоскость, состоящая из атомов Au. Кругжками показаны вакансии

С увеличением угла разориентации увеличиваются размеры областей свободного объема в плоскостях, заполненных атомами Cu.

### 6. Зернограничная диффузия в сплаве CuAu I с несимметричными границами зерен наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$

Процессы диффузии влияют на важнейшие прочностные свойства материалов, такие, как сверхпластичность и деформационное упрочнение; выявление механизмов их реализации позволит влиять на эти свойства в заданном направлении [4]. В ряде работ, проведенных по методу молекулярной динамики, были выявлены три основных механизма диффузии по границам зерен для различных температурных интервалов [8, 9, 11, 12]: 1) перемещение атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций; 2) циклическое перемещение атомов вблизи ядер зернограничных дислокаций; 3) образование цепочек смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой.

Исследования показали, что появление каждого из указанных механизмов зависит от температуры, при которой выполняется молекулярно-динамический эксперимент, а также непосредственно от геометрии самой границы зерна (угла разориентации, оси наклона, положения и конфигурации зернограничных дислокаций). Подобные особенности диффузионных процессов приводят к нарушению закона Аррениуса.

В настоящей работе было проведено исследование диффузии вблизи несимметричных ГЗ в сплаве CuAu при температурах в интервале  $0-T_{пл}$ . Полученные результаты также показывают нарушение закона Аррениуса. На рис. 6 представлены графики зависимости  $\ln(D)$  от  $T^{-1}$ , построенные для трех углов разориентации зерен для исследуемого сплава с осями наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ .

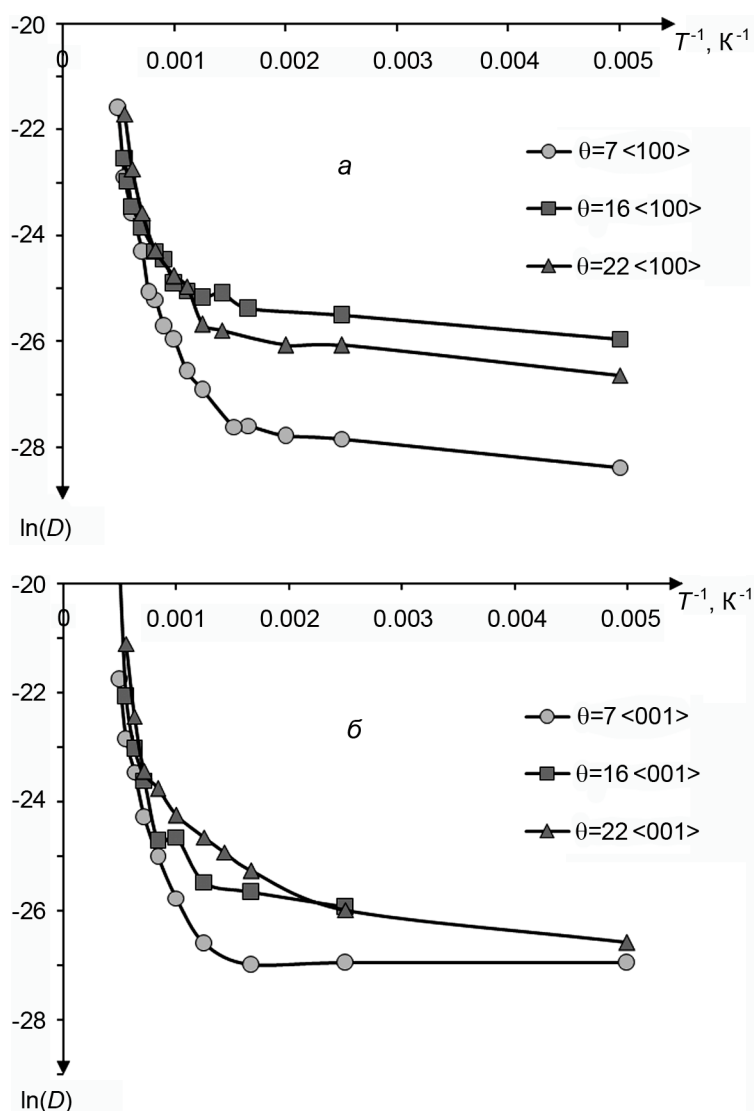


Рис. 6. Графики зависимости  $\ln(D)$  от  $T^{-1}$  для сплава CuAu с несимметричными границами зерен наклона  $\langle 100 \rangle$  (а) и  $\langle 001 \rangle$  (б)

Рассмотрим особенности диффузионных процессов вблизи несимметричных границ зерен в интерметаллиде CuAu I.

Три прямолинейных участка на зависимостях (рис. 6) отвечают включающимся механизмам зернограницной диффузии. На первом температурном интервале не выделялись отдельные механизмы диффузии атомов, в основном при низких температурах происходят единичные перескоки атомов в области зернограницных дислокаций (рис.7).

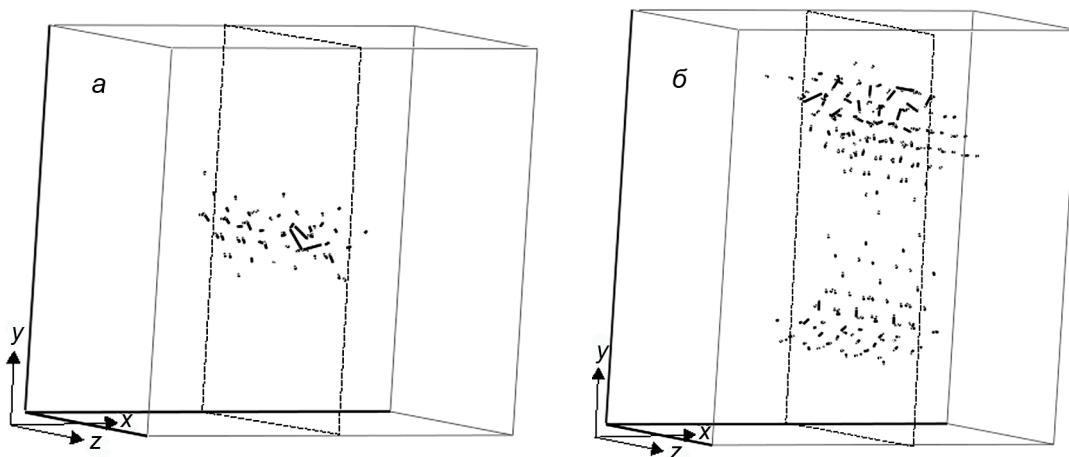


Рис. 7. Атомные смещения в сплаве CuAu I с углом разориентации  $7^\circ$  после молекулярно-динамического эксперимента в течение 10 нс при  $T = 600$  К: *a* – для границы с осью наклона  $\langle 100 \rangle$ ; *б* – для границы с осью наклона  $\langle 001 \rangle$ . Показаны смещения больше  $0,2 E$ . Смещения представлены отрезками в масштабе 1:1. Прерывистой линией показано положение ГЗ

Как видно из рис. 7, интенсивность и число смещений атомов оказывается больше для ГЗ, ориентированных в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Отметим, что с ростом угла разориентации интенсивность смещений возрастает и при  $16^\circ$  появляются коллективные перемещения атомов, приводящие к фазетированию ГЗ. В процессы смещения вовлекается большее число атомов Cu. Как правило, траектории перемещений начинаются с них и заканчиваются на этих же атомах. По мере перехода ко второму участку начинается миграция атомов вдоль ядер зернограницных дислокаций.

К концу второго температурного интервала начинают происходить циклические перестановки, включающие 2–3 атома, при дальнейшем повышении температуры число атомов, участвующих в данном механизме, возрастает (рис. 8). Можно отметить, что наличие циклического меха-

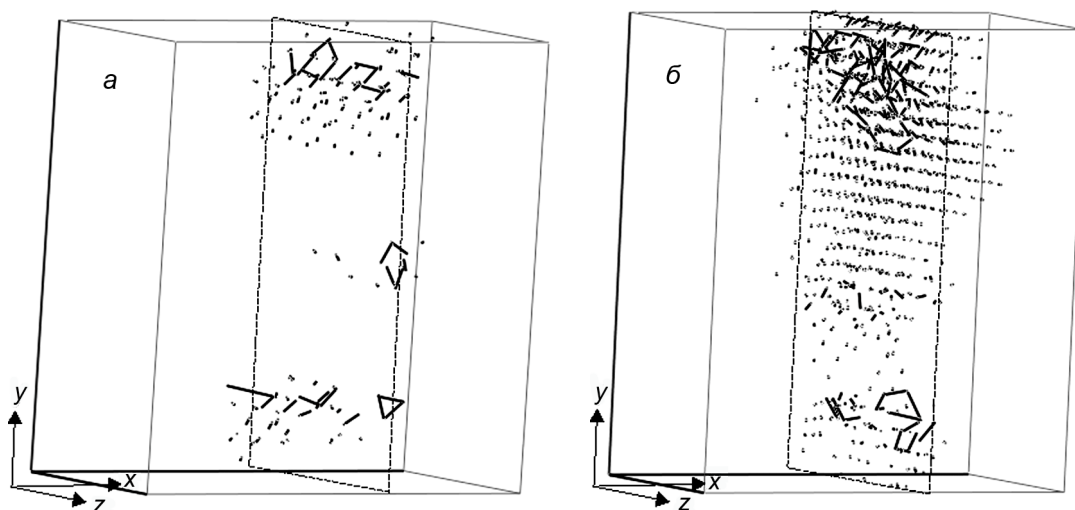


Рис. 8. Атомные смещения в сплаве CuAu I с углом разориентации  $7^\circ$  после молекулярно-динамического эксперимента в течение 10 нс при температуре  $0,6T_{пл}$ : *a* – для границы с осью наклона  $\langle 100 \rangle$ ; *б* – для границы с осью наклона  $\langle 001 \rangle$ . Показаны смещения больше  $0,2 E$ . Смещения представлены отрезками в масштабе 1:1. Прерывистой линией показано положение ГЗ

низма перемещения атомов характерно только для границ с осью ориентации  $\langle 100 \rangle$  (рис. 8, а), тогда как вблизи ГЗ второго типа ориентации циклический механизм не просматривается. Однако при этом выделяются не полностью замкнутые траектории, как правило, блокирующиеся на атомах Au. Кроме того, выделяются интенсивные коллективные перемещения атомов, приводящие к фасетированию ГЗ (рис. 8, б). При дальнейшем повышении температуры могут возникать более сложные механизмы цепочек смещенных атомов между ядрами соседних дислокаций (рис. 9).

При приближении температуры к значению температуры плавления выделить отдельные механизмы становится проблематично, поскольку начинается процесс аморфизации границы и резко растет число атомов, реализующих все три механизма.

В таблице приведены значения энергии ГЗ на единицу площади в зависимости от оси наклона и угла разориентации. Во всех случаях ГЗ ориентации  $\langle 001 \rangle$  ока-

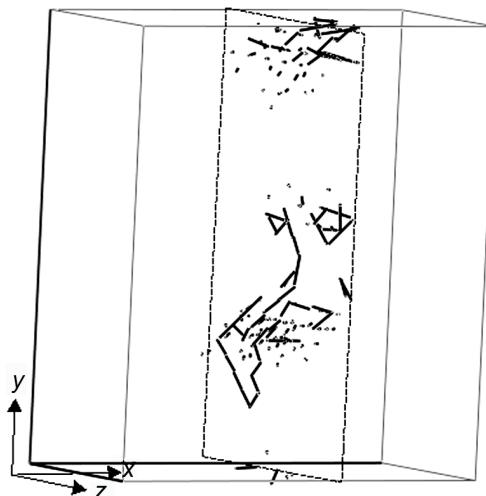


Рис. 9. Атомные смещения в сплаве CuAu I с углом разориентации  $7^\circ$  после молекулярно-динамического эксперимента в течение 10 нс при температуре  $0,6T_{пл}$  для границы с осью наклона  $\langle 100 \rangle$ . Показаны смещения больше  $0,2 E$ . Смещения представлены отрезками в масштабе 1:1. Прерывистой линией показано положение ГЗ

**Энергия границ зерен в сплаве CuAu I на единицу площади ориентаций  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$**

$\varphi$ , град	$E$ , мДж/м <sup>2</sup>	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
7	77	102
16	111	129
22	119	150

зываются более высокими по энергии. Это является одной из причин, что диффузионная структурная перестройка вблизи нее протекает более интенсивно с коллективными перемещениями атомов, вызывающими их фасетирование.

### Выводы

Проведенные исследования показали наличие общих и отличительных особенностей в структуре ГЗ с осями наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ . Показано, что в структуре каждой несимметричной границы зерен наклона могут существовать прослойки различных типов точечных дефектов и их агрегатов, зернограницных дислокаций, сегрегации внедренных атомов различных типов, полосы АФГ. С ростом температуры за счет диффузионных процессов более интенсивно происходит перестройка ГЗ с осью наклона  $\langle 001 \rangle$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугольные границы зерен: пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 376 с.
2. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
3. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., et al. // Mater. Sci. Forum. – 1999. – V. 294–296. – P. 215–218.
4. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., and Sverdlova E.G. // The 5<sup>th</sup> IUMRS International Conference in Asia. – Bangalore, 1998. – P. 518.
5. Ракитин Р. Ю., Полетаев Г. М., Аксенов М. С., Старostenkov М. Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т. 2. – № 2. – С. 124–129.
6. Starostenkov M., Poletaev G., Rakitin R., and Sinyaev D. // Mater. Sci. Forum. – 2007. – V. 567–568. – P. 161–164.
7. Попова Л. А. Исследование атомных механизмов структурных и сверхструктурных превращений в сплаве CuAu I: дис. ... к.ф.-м.н. – Барнаул, 2008.
8. Полетаев Г. М. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений в объеме кристаллов и вблизи границ зерен наклона в ГЦК-металлах: дис. ... д.ф.-м.н. – Барнаул, 2008.
9. Харина Е. Г. Компьютерное моделирование симметричных границ зерен в сплаве Ni<sub>3</sub>Al: дис. ... к.ф.-м.н. – Барнаул, 2010.

10. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. // ФММ. – 1984. – Т. 58. – Вып. 2. – С. 336–343.
11. Синяев Д.В. Исследование механизмов структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в интерметаллиде Ni<sub>3</sub>Al: дис. ... к.т.н. – Новокузнецк, 2007. – 192 с.
12. Ракитин Р.Ю. Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК-металлах: дис. ... к.ф.-м.н. – Барнаул, 2006. – 213 с.
13. Ракитин Р.Ю. Границы зерен в сплавах (ГВАЗВ) / РОСПАТЕНТ. Свидетельство № 2009610715 от 30 января 2009.
14. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуковицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
15. Иверонова В.И., Канцельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977. – 256 с.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия  
E-mail: genphys@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.11.