

Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов, А.В. Векман

## Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии\*

*B.F. Demyanov, A.S. Dragunov, A.V. Vekman*

## Self-diffusion Mechanisms on Grain Borders in Aluminum

Методами компьютерного моделирования исследованы механизмы самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии. Рассмотрены границы зерен общего типа (угол разориентации  $6^\circ$  и  $30^\circ$  и специального типа –  $\Sigma 5$  (013) и  $\Sigma 13$  (015)). Рассчитаны характеристики зернограницной самодиффузии  $D_{GB}$ ,  $D_0$  и  $Q$ . Проведено сопоставление характеристик самодиффузии и траекторий движения атомов по границам зерен. Определены механизмы самодиффузии в низкотемпературном и высокотемпературном интервалах.

**Ключевые слова:** границы зерен, самодиффузия, компьютерное моделирование.

Границы зерен в твердых телах представляют собой пути ускоренной диффузии. Скорость диффузии по границе зерен на три и даже четыре порядка может быть выше, чем внутри зерна [1, с. 228]. Высокая скорость зернограницной диффузии связана с особенностями атомного строения границы зерен и прежде всего с наличием свободного объема. При этом надо учитывать, что свободный объем является интегральной характеристикой, усредненной по всей области границы зерен, тогда как в локальной атомной структуре границы зерен имеются области сжатия и растяжения [2, с. 86–92]. Неоднородность зернограницного слоя приводит к тому, что диффузия может идти преимущественно по некоторым каналам, а не по всему объему границы зерен.

Со структурой границы зерен тесным образом связан вопрос о механизме диффузии. Диффузия по дефектам может идти по трем основным механизмам. Первый механизм – вакансионный, такой же, как и в идеальном кристалле, может осуществляться по границе зерен, имеющим правильную атомную структуру [3, с. 130]. Второй механизм – трубчатая диффузия по ядрам дислокаций. Ускоренное движение атомов вдоль зернограницных дислокаций происходит также вдоль решеточных дислокаций в кристалле [4, с. 99–139]. Третий механизм – межузельный, связанный со свободным объемом на границе зерен. Как показано в работах [5, с. 37–42; 6, с. 738–742], вакансия в области границы зерен находится в «распределенном» делокализованном состоянии, создавая свободный объем. В результате

Self-diffusion mechanisms on tilt grain boundaries in aluminum are investigated using methods of computer simulation. The authors research grain boundaries of the general type (disorientation angle is  $6^\circ$  and  $30^\circ$ ) and of special type ( $\Sigma 5$  (013) and  $\Sigma 13$  (015)). Characteristics of grain boundary self-diffusion  $D_{GB}$ ,  $D_0$  and  $Q$  are calculated. Self-diffusion characteristics were compared with trajectories of atoms movement. Self-diffusion mechanisms are defined in low-temperature and high-temperature intervals.

**Key words:** grain boundaries, self-diffusion, computer simulation.

теплого движения атомов может происходить локализация вакансии с образованием достаточно большого межузельного объема в некоторой точке границы зерен и перескоку туда атома.

В настоящей работе методами компьютерного моделирования проводится исследование самодиффузии по симметричным границам зерен наклона с осью разориентации [100] в алюминии. Объект исследования – четыре границы: две границы зерен общего типа – малоугловая и большеугловая границы с углами разориентации  $6^\circ$  и  $30^\circ$  и две специального типа –  $\Sigma 5$  (013) и  $\Sigma 13$  (015). Межатомное взаимодействие описывается потенциалом Морза, параметры которого для алюминия определялись по методике, предложенной в работе [7, с. 107–108]. Исследования самодиффузии проведены методом молекулярной динамики в температурном интервале от 600 К до температуры предплавления 930 К. Атомная структура ГЗ находилась с использованием методики, описанной в работе [8, с. 39–42]. Энергия образования границы зерен  $E$  и величина относительного свободного объема  $\Delta V/V_0$  ( $V_0$  – объем в идеальной части кристалла,  $\Delta V$  – изменение объема в области границы зерен), рассчитанные для исследуемых границ, приведены в таблице.

На рисунке 1 показаны траектории движения атомов при температурах 700 К и 900 К для различных границ зерен за одинаковые временные интервалы. Видно, что диффузия по малоугловой ГЗ  $6^\circ$  при 700 К осуществляется преимущественно вдоль ядер дислокаций, образующих границу (рис. 1а). Трубчатый характер диффузии сохраняется и при высоких температурах, что хорошо согласуется с дислокационным строением малоугловой границы зерен.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-02-98000 p\_сибирь\_a).

Характеристики зернограницной самодиффузии

Тип ГЗ	$E$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Delta V/V_0$	Низкотемпературная область			Высокотемпературная область		
			$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , кДж/моль	$D_{GB}$ , см <sup>2</sup> /с при 700 К	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , кДж/моль	$D_{GB}$ , см <sup>2</sup> /с при 900 К
Идеальный кристалл	–	–	$6,9 \cdot 10^{-4}$	4,08	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	4,08	$5,4 \cdot 10^{-8}$
6°	0,56	0,054	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,76	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	1,60	$8,9 \cdot 10^{-7}$
30°	0,83	0,062	$5,3 \cdot 10^{-5}$	1,34	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	2,29	$3,1 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma 13$	0,76	0,060	$7,9 \cdot 10^{-6}$	0,81	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	2,03	$1,6 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma 5$	0,74	0,056	$4,6 \cdot 10^{-2}$	3,72	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	2,36	$3,7 \cdot 10^{-6}$

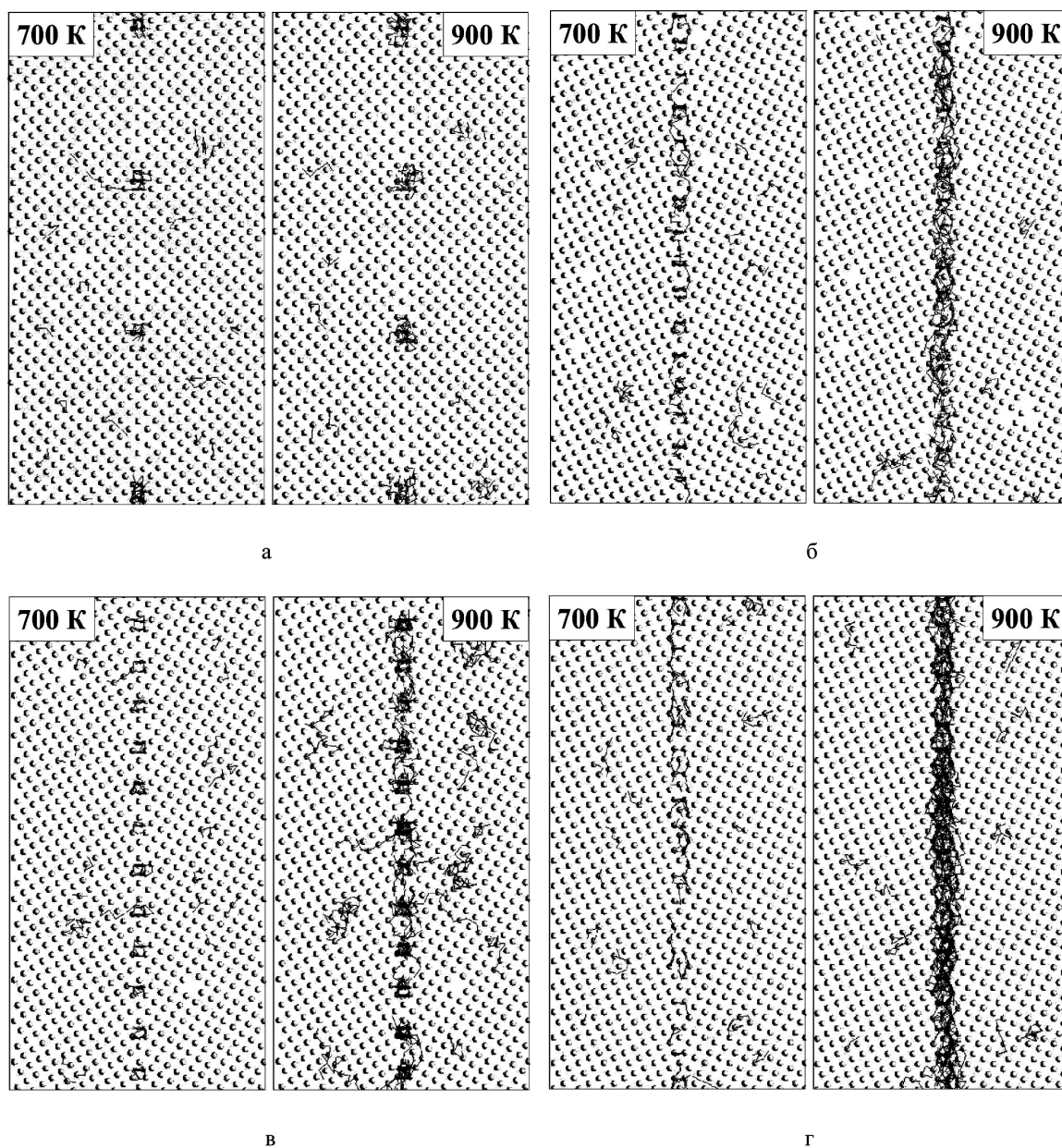


Рис. 1. Траектории движения атомов в процессе самодиффузии в алюминии при температурах 700 и 900 К. Плоскость границы зерен расположена вертикально и направлена перпендикулярно плоскости рисунка (а – граница зерен 6°; б – граница зерен 30°; в – границы зерен  $\Sigma 5$ ; г – границы зерен  $\Sigma 13$ )

Подобный характер перескоков атомов наблюдается в области большеугловой границы зерен 30° и специальной ГЗ Σ13 при низких температурах. Это связано с тем, что большинство границ зерен как общего, так и специального типов имеет в локальных областях свободный объем, значительно превышающий среднее значение. Эти области ориентированы вдоль оси наклона и являются путями облегченной диффузии. Диффузия вдоль этих каналов подобна трубочной диффузии. С увеличением температуры движение атомов существенно перестраивает границу, происходит аморфизация зернограничного слоя, и свободный объем распределяется более однородно. При высоких температурах траектории атомов уже не локализованы, самодиффузия идет равномерно по всему слою границ.

Самодиффузия по специальным границам зерен Σ5 происходит достаточно равномерно по всему их слою как при низких, так и при высоких температурах. Это свидетельствует об однородности строения границы и ее правильной упорядоченной структуре.

Траектории движения атомов по границе зерен не дают достаточно полного представления о механизмах самодиффузии. Необходимо дополнительно провести сопоставление с такими характеристиками самодиффузии, как энергия активации движения атомов по границе зерен. Параметры самодиффузии находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу. Определялось среднее число перескоков атомов в единицу времени в единице объема – частота перескоков  $\Gamma$ . Объем области границы зерен, в котором учитывался перескок атомов, представляет собой слой толщиной  $2a$  ( $a$  – параметр решетки, для алюминия  $a = 0,404$  нм) в центре которого находится плоскость границы. Коэффициент самодиффузии  $D_{GB}$  находится по формуле [9, с. 140]

$$D_{GB} = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{12} a^2 \Gamma,$$

где  $\alpha$  – расстояние, на которое атом совершает скачок в процессе диффузии.

Для вакансионного механизма  $\alpha = r_1 = a \frac{\sqrt{2}}{2}$

длина перескока равна кратчайшему межатомному расстоянию  $r_1$  – радиусу первой координационной сферы. Длина скачка для других механизмов диффузии считалась такой же.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости  $\ln D_{GB}$ , рассчитанные для зернограничной и объемной самодиффузии в алюминии. Видно, что графики имеют излом при некоторой температуре, приблизительно соответствующей 750 К. Различный наклон графиков можно интерпретировать как смену механизма зернограничной самодиффузии при нагреве. По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограничной самодиффузии для низкотемпературной и высокотемпературной областей. Значения параметров

самодиффузии – предэкспоненциального множителя  $D_0$  и энергии активации  $Q$  – приведены в таблице. Также приведены коэффициенты самодиффузии  $D_{GB}$ , определенные для двух температур 700 К и 900 К, соответствующих низкотемпературному и высокотемпературному интервалу самодиффузии.

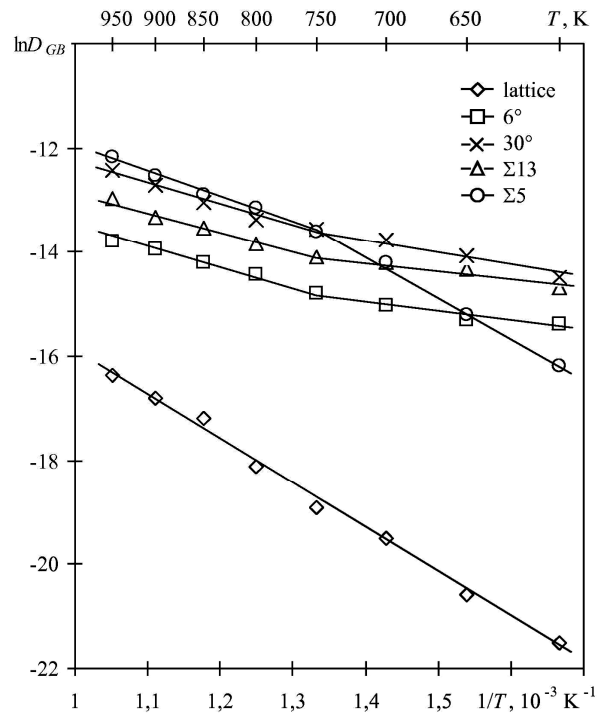


Рис. 2. Температурные зависимости  $\ln D_{GB}$ , рассчитанные для зернограничной и объемной самодиффузии в алюминии

Для того чтобы сделать заключение о преобладающем механизме самодиффузии по границам зерен, проанализируем значения энергии активации  $Q$ . Известно, что наименьшей энергией активации обладает трубочная диффузия вдоль линии краевых дислокаций [10, с. 386]. Именно такой механизм самодиффузии наблюдается вдоль малоугловой границы зерен 6°. Энергия активации для границы зерен 6° равна 0,76 кДж/моль и является самой низкой. В низкотемпературной области трубочная самодиффузия идет и на специальной границе зерен Σ13 – энергия активации 0,81 кДж/моль. Близкую энергию активации 1,34 кДж/моль имеет граница зерен 30°. Низкая энергия активации и траектории движения атомов по этим границам зерен свидетельствуют о диффузии вдоль трубок, представляющих области с высоким значением избыточного объема. Энергия активации самодиффузии по ГЗ Σ5 близка к энергии активации в идеальном кристалле, т.е. самодиффузия по этой границе имеет вакансионный механизм. Таким образом, в области низких температур самодиффузия по всем типам исследуемых границ зерен, кроме наиболее структурно од-

нородной границы зерен  $\Sigma 5$ , осуществляется по трубочному механизму.

При нагреве выше некоторой температуры в процессе самодиффузии происходит перестройка атомной структуры границ и существенная потеря их кристалличности. Структура аморфизуется и становится более однородной. Это относится прежде всего к большеугловым границам зерен. Из таблицы видно, что энергии активации всех исследуемых большеугловых границ, включая  $\Sigma 5$ , приобретают близкие значения (от 2,03 до 2,36 кДж/моль), промежуточные между значениями для трубочной и вакансионной диффузии. Можно предположить, что самодиффузия по таким границам зерен идет по межузельному механизму. Вдоль малоугловой границы зерен  $6^\circ$  при высоких температурах самодиффузия продолжает идти по трубочному механизму, однако энергия активации возрастает почти в два

раза, что также связано с перестройкой структуры границы зерен.

Таким образом, совокупность данных по траекториям атомных скачков и значениям энергии активации самодиффузии позволяет сделать вывод о существовании различных механизмов самодиффузии по границе зерен при низких и высоких температурах. При низких температурах преобладает трубочный механизм самодиффузии вдоль областей с высоким значением свободного объема. Исключение составляет специальная ГЗ  $\Sigma 5$ , имеющая правильную кристаллическую структуру, по которой самодиффузия осуществляется по вакансионному механизму. В области высоких температур происходит структурная перестройка границы зерен, аморфизация зернограничного слоя и самодиффузия идет по всей области границы зерен по межузельному механизму.

### Библиографический список

1. Зайт В. Диффузия в металлах. – М., 1958.
2. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Кустов С.Л., Старостенков М.Д. Атомная структура равновесных границ зерен // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2004. – №1.
3. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен. – М., 1986.
4. Клоцман С.М. Примесные состояния и диффузия в границах зерен металлов // *Успехи физических наук*. – 1990. – Т. 160, вып. 1.
5. Демьянов Б.Ф., Грахов Е.Л., Старостенков М.Д. Взаимодействие вакансий со специальными границами зерен в алюминии // *Физика металлов и материаловедение*. – 1999. – Т. 88, вып. 3.
6. Dem'yanov B.F., Kustov S.L., Starostenkov M.D. Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 387–389.
7. Козлов Э.В., Попов Л.Е., Старостенков М.Д. Расчет потенциалов Морза для твердого золота // *Известия вузов. Физика*. – 1972. – №3.
8. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Ориентационная зависимость энергии границ зерен в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2001. – №2.
9. Канн Р. *Физическое материаловедение*. – М., 1968. – Т. 2.
10. Хирт Дж., Лоте И. *Теория дислокаций*. – М., 1972.