

УДК 539.219.3

*А.В. Векман, Б.Ф. Демьянов, И.А. Шмаков***Коэффициенты зернограничной самодиффузии в алюминии (компьютерный расчет)***A.V. Veckman, B.F. Dem'yanov, I.A. Shmakov***Coefficients of Self-Diffusion on Grain Borders in Aluminium (Computer Calculation)**

Методами компьютерного моделирования исследованы механизмы самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии. Исследованы границы зерен общего и специального типа с осями разориентации [100], [110] и [111] в интервале углов разориентации 10° – 60° . Построены аррениусовские зависимости коэффициентов зернограничной самодиффузии и рассчитаны их характеристики D_0 и Q . Проведено сопоставление характеристик самодиффузии и траекторий движения атомов по границам зерен. Определены механизмы самодиффузии в различных температурных интервалах.

Ключевые слова: границы зерен, самодиффузия, компьютерное моделирование.

DOI 10.14258/izvasu(2013)1.2-28

Структурные особенности дефектов в твердых телах значительно влияют на диффузионные процессы в них. Границы зерен, как часть дефектной структуры поликристаллов, представляют собой пути ускоренной диффузии. Скорость диффузии по границам зерен на три и даже четыре порядка может быть выше, чем внутри зерна [1, с. 228]. Высокую скорость зернограничной диффузии чаще всего связывают с существованием в области границ зерен избыточного свободного объема. Кроме того, исследование тонкой структуры границ показало наличие областей сжатия и растяжения [2, с. 86–92]. Неоднородность зернограничного слоя приводит к тому, что диффузия может идти преимущественно по некоторым каналам, а не по всему объему границ зерен [3, с. 158–161].

Определение параметров диффузии по границам зерен является непростой задачей, поскольку как экспериментально, так и теоретически можно определить лишь их усредненные значения. Использование компьютерного эксперимента позволяет отследить индивидуальные перемещения атомов и, таким образом, отделить диффузию собственно по границе зерен от диффузии в зерне. Значение подобных исследований трудно переоценить, поскольку изучение микромеханизмов диффузии на атомном уровне в настоящее время возможно только с использованием компьютерных моделей. Например, в работе [4, с. 497–516] автор отмечает, что изучение диффузии по границам зерен методом молекулярной динамики может обе-

Self-diffusion mechanisms on tilt grain boundaries in aluminium are investigated using methods of computer simulation. Grain boundaries of general and special type with axes of misorientation [100], [110] and [111] are investigated in the range of angles of misorientation 10° – 60° . The Arrhenius dependencies are constructed and characteristics of grain boundary self-diffusions D_0 and Q are calculated. Comparison of self-diffusion characteristics and trajectories of atoms movement is spent. Self-diffusion mechanisms in various temperature intervals are defined.

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

спечить существенное понимание различных механизмов в деталях.

В представленной работе проводилось исследование процесса самодиффузии по симметричным границам зерен наклона с осями разориентации [100], [110] и [111]. Исследование проведено методами компьютерного моделирования. Межатомное взаимодействие аппроксимировалось потенциальной функцией Морза, параметры которой определялись по методике, предложенной в работе [5, с. 107–108], параметры соответствовали алюминию. В качестве объектов исследования выбраны по три границы общего и специального типа для каждой оси разориентации. Углы разориентации общих границ зерен составили 10° , 30° и 50° . Границы зерен специального типа выбраны таким образом, чтобы углы разориентации охватывали равномерно диапазон от 10° до 60° . Кристаллографические параметры специальных границ зерен (Θ — угол разориентации, Σ — обратная плотность совпадающих узлов и hkl — индексы Миллера плоскости границ зерен) приведены в таблице 1.

Процесс моделирования проходил в два этапа. На первом этапе формировалась граница зерна по методике, описанной в работе [6, с. 65–71]. На втором этапе границы подвергались молекулярно-динамической релаксации в температурном интервале от 600 до 1000 К, с интервалом в 50 К. При каждой температуре модельный бикристалл выдерживался в течение 1750 шагов. Один шаг релаксации составлял 0.01 пс.

Кристаллографические характеристики специальных грани зерен

[100]			[110]			[111]		
Q, °	S	hkl	Q, °	S	hkl	Q, °	S	hkl
22.62	13	01 5	20.05	33	11 8	21.79	21	14 5
36.87	5	01 3	31.59	27	11 5	32.20	39	25 7
53.13	5	01 2	50.48	11	11 3	60	3	11 2

Параметры самодиффузии находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу. Определялось среднее число перескоков атомов в единицу времени в единицу объема — частота перескоков. 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} определялся по формуле [7]

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

где α — расстояние, на которое атом совершает скачок в процессе диффузии.

Для вакансионного механизма $\alpha = r_1 = a\sqrt{2}/2$ длина перескока равна кратчайшему межатомному расстоянию r_1 — радиусу первой координационной сферы. Длина скачка для других механизмов диффузии считалась такой же.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной самодиффузии в границах общего типа.

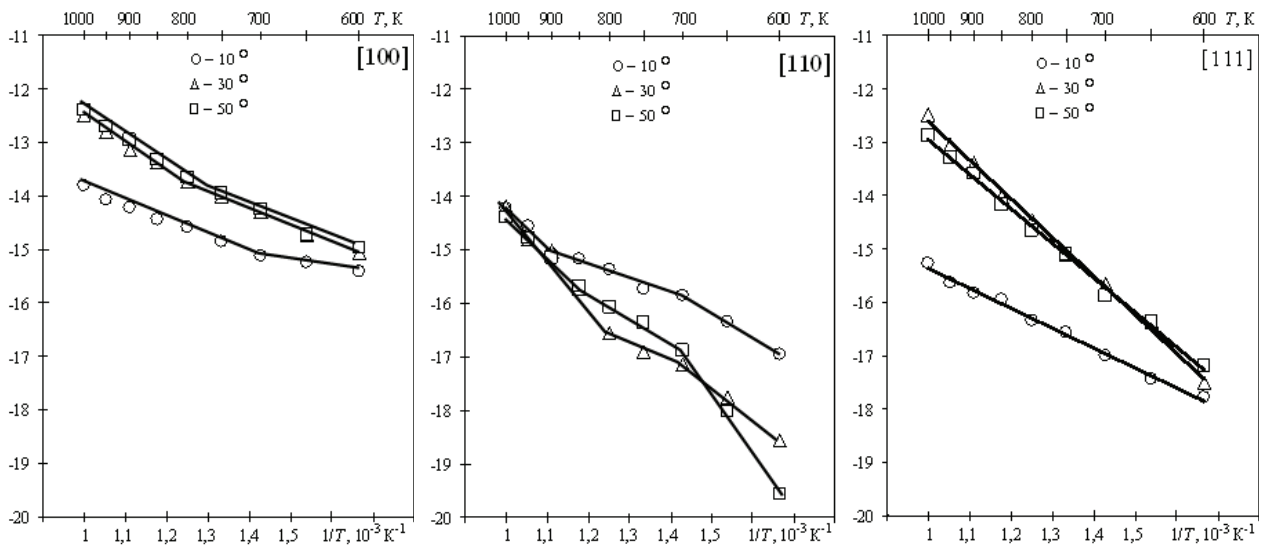


Рис. 1. Температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной самодиффузии по границам зерен общего типа

Видно, что для границ с осью разориентации [100] графики имеют излом при некоторой температуре: для малоугловой границы $\Theta = 10^\circ$ приблизительно 700 К, а для большеугловых границ — $\Theta = 30^\circ$ и $\Theta = 50^\circ$ соответственно 750–800 К. Границы с осью разориентации [110] имеют по три линейных участка. Изломы соответствуют температурам 700 и 900 К для границ $\Theta = 10^\circ$ и $\Theta = 50^\circ$. Граница $\Theta = 30^\circ$ имеет изломы при температурах 700 и 800 К. Зависимости для границ с осью разориентации [111] вовсе не имеют изломов.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной самодиффузии границ специального типа.

Зависимости коэффициента диффузии для спец-границ с осями разориентации [100] и [110] имеют по одному излому, а границы зерен типа [111], как и границы общего типа с этой осью разориентации, имеют всего лишь один линейный участок. Изменение наклона графиков происходит при различных температурах. Самое высокое значение, близкое к температуре плавления, имеет граница Σ_{13} (015). Для границы Σ_{33} (118) это значение составляет 800–850 К; Σ_5 (012) и Σ_5 (013) — 750–800 К; Σ_{27} (112) и Σ_{11} (113) — 700–750 К. Кроме этого, наклон некоторых графиков специальных границ зерен, в отличие от границ общего типа, уменьшается

при высоких температурах. Это наблюдается для $\Sigma 5$ (013) и всех спецграниц с осью разориентации [110].

По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограничной самодиффу-

зии. Значения параметров самодиффузии — предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации Q — приведены в таблице 2.

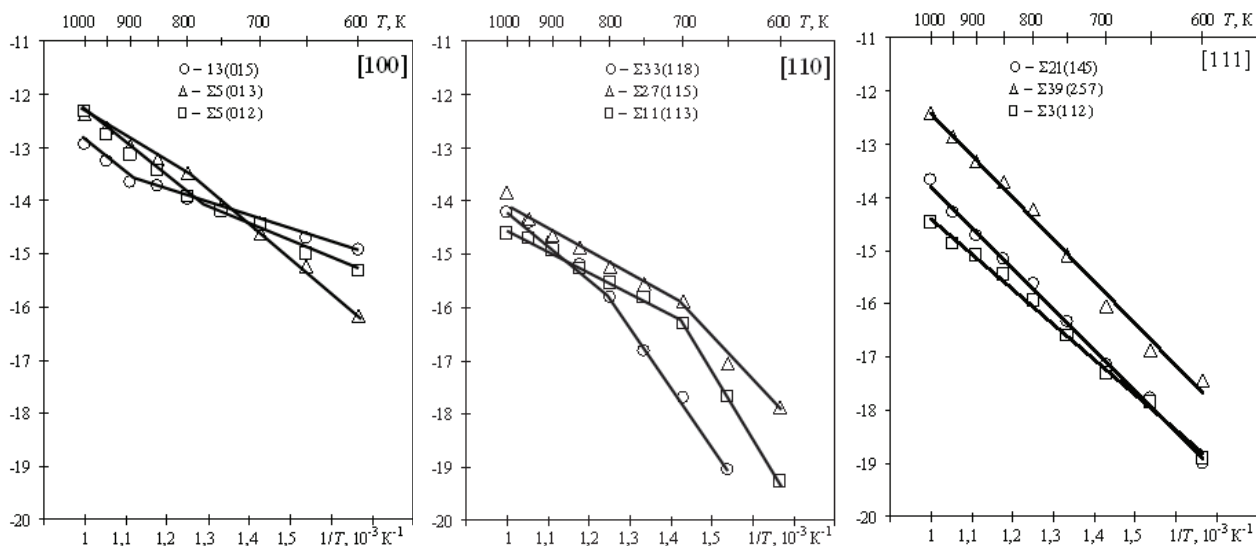


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной самодиффузии по границам зерен специального типа

Таблица 2

Параметры зернограничной самодиффузии: энергия активации (кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель ($\text{см}^2/\text{с}$)

Температура, К	600–650	650–700	700–750	750–800	800–850	850–900	900–950	950–1000
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ось разориентации [100]								
$\Theta = 10^\circ$	10.15 $1,55 \times 10^{-6}$		24.51 $1,81 \times 10^{-5}$					
$\Theta = 30^\circ$	27.33 $6,72 \times 10^{-5}$				40.48 $4,71 \times 10^{-4}$			
$\Theta = 50^\circ$	26.61 $6,11 \times 10^{-5}$					42.10 $6,50 \times 10^{-4}$		
$\Sigma 13$ (015)	20.53 $1,77 \times 10^{-5}$						53.08 $1,44 \times 10^{-3}$	
$\Sigma 5$ (013)	51.64 $3,16 \times 10^{-3}$			37.62 $3,82 \times 10^{-4}$				
$\Sigma 5$ (012)	29.06 $7,38 \times 10^{-5}$			51.16 $1,98 \times 10^{-3}$				
Ось разориентации [110]								
$\Theta = 10^\circ$	38.64 $1,01 \times 10^{-4}$		22.40 $5,90 \times 10^{-6}$				62.27 $1,21 \times 10^{-3}$	
$\Theta = 30^\circ$	49.54 $1,81 \times 10^{-4}$		27.66 $4,04 \times 10^{-6}$		75.43 $6,02 \times 10^{-3}$			
$\Theta = 50^\circ$	93.90 $4,99 \times 10^{-1}$		37.43 $3,01 \times 10^{-5}$			56.93 $5,24 \times 10^{-4}$		
$\Sigma 33$ (118)	91.25 $1,22 \times 10^{-1}$				53.60 $4,66 \times 10^{-4}$			
$\Sigma 27$ (115)	68.68 $1,55 \times 10^{-2}$		37.73 $7,52 \times 10^{-5}$					

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ось разориентации [110]								
$\Sigma 11$ (113)	104.12 5,03		32.87 $2,43 \times 10^{-5}$					
Ось разориентации [111]								
$\Theta = 10^\circ$	30.93 $8,77 \times 10^{-6}$							
$\Theta = 30^\circ$	60.17 $4,63 \times 10^{-3}$							
$\Theta = 50^\circ$	53.71 $1,52 \times 10^{-3}$							
$\Sigma 21$ (145)	63.97 $2,29 \times 10^{-3}$							
$\Sigma 39$ (257)	65.58 $1,08 \times 10^{-2}$							
$\Sigma 3$ (112)	54.75 $4,03 \times 10^{-4}$							

Как видно из таблицы, энергия активации зернограничной диффузии в 4–5 раз ниже энергии активации объемной самодиффузии (~200 кДж/моль). Минимальное значение энергии активации имеет малоугловая граница с осью разориентации [100] при низких температурах (10,15 кДж/моль), максимальное (104.12 кДж/моль) — специальная граница $\Sigma 11$ (113) при низких температурах.

Представленные результаты расчетов показывают, что самодиффузия по границам зерен в значительной степени зависит как от оси разориентации границ, так и от их вида (специальная или граница зерен общего типа).

Для границ зерен с осью разориентации [100] характерно увеличение энергии активации с ростом температуры. Анализ диаграмм перескоков атомов показывает, что для данного сорта границ низкотемпературная самодиффузия осуществляется по каналам ускоренной диффузии атомов (трубчатая диффузия). С увеличением температуры в процессе самодиффузии происходит перестройка атомной структуры границ и существенная потеря их кристалличности. Структура аморфизуется и становится более однородной. Самодиффузия по таким границам зерен идет по межузельному механизму [3, с. 158–161]. Исключение составляет граница $\Sigma 5$ (013), структура которой при низких температурах

сильно упорядочена и диффузия протекает по вакансионному механизму.

Анализ траекторий движения атомов в границах типа [110] показал, что низкотемпературная диффузия в них протекает по вакансионному механизму, а при повышении температуры связана с коллективным смещением атомов вдоль линии краевых дислокаций, из которых состоит граница. Это и приводит к уменьшению энергии активации. Второй излом графиков для границ зерен общего типа связан с аморфизацией зернограничного слоя и, как следствие, наложением хаотической составляющей при высоких температурах.

Перескоки атомов границ типа [111] происходят преимущественно вдоль плоскости границ зерен в направлении, перпендикулярном оси разориентации, т. е. по зернограничным вакансиям. Характер перескоков остается неизменным во всем интервале температур, о чем свидетельствует линейная зависимость $\ln D_{GB}$ от обратной температуры.

Заключение. Методом молекулярной динамики проведено моделирование процесса самодиффузии границ зерен наклона в алюминии. Получены аррениусовские зависимости коэффициента диффузии. Энергия активации зернограничной диффузии находится в пределах 10÷100 кДж/моль. Обнаружены температуры, при которых происходит смена механизмов самодиффузии по границам зерен.

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. Демьянов Б. Ф., Драгунов А. С., Векман А. В. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // Известия АлтГУ. — 2010. — № 1/2.

4. Farkas D. Atomistic theory and computer simulation of grain boundary structure and diffusion // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — № 12.

5. Козлов Э. В., Попов Л. Е., Старостенков М. Д. Расчет потенциалов Морза для твердого золота // Известия вузов. Физика. — 1972. — № 3.

6. Векман А. В., Драгунов А. С., Демьянов Б. Ф., Ада-рич Н. В. Энергетический спектр границ зерен наклона в меди // Известия вузов. Физика. — 2012. — Т. 55, № 7.

7. Канн Р. Физическое металловедение. — М., 1968. — Т. 2.