

организаций Украины и Китая. Многие авторы статей этой подборки будут участвовать в этой конференции.

Кроме активно функционирующих государственных структур типа «Роснано», эффективное использование кооперации интеллектуальных и производственных сил для развития наноиндустрии в России реализуется в рамках общероссийской общественной организации «Нанотехнологическое общество России», членами которой являются некоторые авторы представленных в подборке статей. Об активизации международных контактов и сотрудничества ученых СибГИУ свидетельствуют совместные с китайскими коллегами гранты РФФИ-ГФЕН по формированию наноразмерных структурно-фазовых состояний и свойств при электровзрывном легировании и высокоэнергетической импульсной электронной обработке титана. Все это указывает на авангардный характер развития наноструктурного материаловедения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. – М.: Бином, 2012. – 252 с.
2. Rogber A.L., Youtie J. // Nature Nanotechnology. 2009. Vol. 4. P. 534 – 536.
3. Мочалов С.П., Громов В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 8. С. 57.
4. Громов В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 53.
5. Наноматериалы: структура, свойства, применение / А.М. Глезер, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Ю.П. Шаркеев. – Новокузнецк: «Интеркузбасс», 2012. – 423 с.
6. Ефимов О.Ю., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Формирование и эволюция структуры, фазового состава и свойств сталей и сплавов в современных упрочняющих технологиях обработки металлов давлением. – Новокузнецк: «Интеркузбасс», 2012. – 430 с.

© 2013 г. В.Е. Громов, С.В. Воробьев,
Е.А. Полуносик
Поступила 17 декабря 2012 г.

УДК 669.046:538.911

*Г.М. Полетаев¹, Д.В. Дмитриенко¹, В.В. Дябденков²,
В.Р. Микрюков², М.Д. Старостенков¹*

¹ Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

² Сибирский государственный индустриальный университет

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ГРАНИЦ НАКЛОНА И ГРАНИЦ СМЕШАННОГО ТИПА В НИКЕЛЕ*

Аннотация. Методом молекулярной динамики исследована структура тройных стыков большеугловых границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и границ смешанного типа в никеле. Равновесный тройной стык не имеет структурных особенностей, выделяющих его как особый дефект на фоне образующих его границ зерен. Определены эффективный радиус рассматриваемых тройных стыков и ширина границ зерен.

Ключевые слова: молекулярная динамика, тройной стык, атомная структура, граница зерен, граница наклона, граница смешанного типа, ширина границы.

MOLECULAR-DYNAMICS RESEARCH OF STRUCTURE OF TRIPLE JUNCTIONS OF TILT BOUNDARIES AND MIXED-TYPE GRAIN BOUNDARIES IN NICKEL

Abstract. Atomic structure of triple junctions of high-angle tilt boundaries $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ and mixed-type grain boundaries in nickel were studied by method of molecular dynamics. It is shown that equilibrium triple junction has not got any structural features, which able to single it out as a special defect among its constituent grain boundaries. The effective radius of considered triple junctions and the width of the grain boundaries were determined.

Keywords: molecular dynamics, triple junction, atomic structure, grain boundary, tilt boundary, mixed-type grain boundary, width of boundary.

В последнее время большое внимание уделяется металлическим материалам с очень малым размером зерен – ультрамелкозернистым материалам со средним размером зерен от 10 до 100 нм. Такие материалы

получают путем интенсивной пластической деформации, конденсацией из газовой фазы. Повышенный интерес к ним связан с их уникальными физико-механическими свойствами: они имеют высокие прочностные свойства, более пластичны, чем обычные поликристаллы, обладают уникальными тепловыми и магнитными свойствами, относительно высоким коэффициентом самодиффузии и т.д. Наличие этих

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

свойств обусловлено, как считает большинство исследователей (работа [1] и исследование Р.Р. Мулюкова¹), относительно высокой плотностью границ зерен и тройных стыков.

Несмотря на то, что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. В некоторых работах указывается на различие свойств тройных стыков и составляющих границ зерен. Например, в работах [2, 3] утверждается, что диффузия вдоль тройных стыков протекает интенсивнее, чем вдоль границ, однако вместе с тем до сих пор остается открытым вопрос относительно эффективной ширины границ зерен и радиуса тройных стыков. Изучение структуры и процессов, происходящих вблизи тройных стыков, на атомном уровне находится на начальном этапе.

В работе [4] с помощью молекулярно-динамического моделирования было показано, что тройной стык, образованный границами наклона и ориентированный вдоль общей оси разориентации зерен, 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 тройных стыков малоугловых границ наклона наблюдалось образование небольшой бездефектной области (размером 5 – 7 Å) в центре тройного стыка в результате взаимного отталкивания зернограницных дислокаций. В таком случае вряд ли следует ожидать более высокой диффузионной проницаемости тройного стыка по сравнению с границами зерен. Экспериментальные данные относятся же, как правило, к тройным стыкам границ смешанного типа, причем зачастую неравновесным.

Цель настоящей работы – провести с помощью метода молекулярной динамики сравнительное исследование структуры тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа на примере никеля.

Тройной стык границ наклона создавали в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных относительно друг друга с помощью поворота вокруг оси параллельной линии тройного стыка. Рассматривали 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 создавали три кристалла в форме параллелепипеда. Затем их поворачивали 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 грани-

цами в стыке задавали 120° . После вырезания сегментов проводили сопряжение зерен, при котором удаляли 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 30 000 – 35 000 атомов. Пример получающегося в результате вышеописанных процедур расчетного блока приведен на рис. 1.

Диаметр цилиндрического расчетного блока составляет 8,6 нм, длина вдоль оси Z – 5,5 нм. На границы расчетного блока вдоль оси наклона всех зерен (то есть и вдоль линии тройного стыка) налагали периодические граничные условия (имитировали 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). В работе рассматривали два тройных стыка границ наклона: с разориентацией зерен на углы 15° , 15° и 30° относительно оси $\langle 111 \rangle$ и на углы 18° , 18° и 36° относительно оси $\langle 100 \rangle$.

При построении тройного стыка границ смешанного типа создавали три различно ориентированных кристалла таким образом, что плоскость XY первого кристалла соответствовала плоскости (111), второго – (100), третьего – (110). Затем их дополнительно поворачивали на углы 5° , 15° и 35° соответственно вокруг оси Z , после чего из них, как в случае создания тройных стыков границ наклона, вырезали сегменты по 120° каждый и производили их сопряжение. В этом случае граничные условия на всех поверхностях полученного цилиндра задавали жесткими.

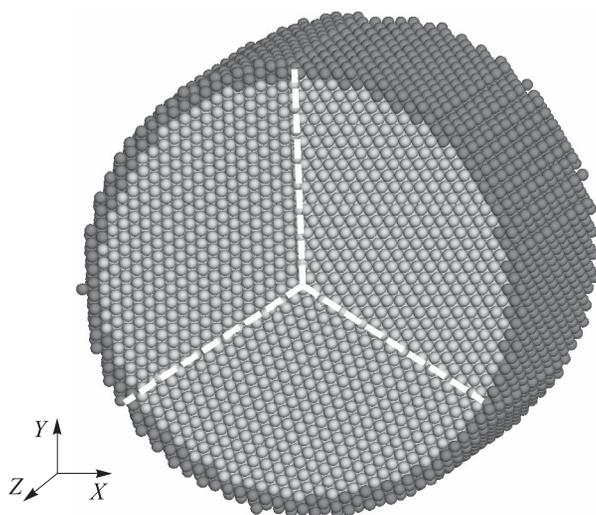


Рис. 1. Расчетный блок, содержащий тройной стык границ наклона $\langle 111 \rangle$ (атомам, показанным темно-серым цветом, в процессе компьютерного эксперимента двигаться запрещалось (жесткие граничные условия); вдоль оси Z – периодические граничные условия; границы зерен обозначены белыми штриховыми линиями)

¹ Мулюков Р.Р. Структура и свойства субмикроструктурных металлов, полученных интенсивной пластической деформацией. Автореф. дис. д.ф.-м.н. – Москва, 1996. 34 с.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводили динамическую релаксацию структуры в два этапа. На первом этапе начальная температура была равна 0 К – производили первичное сопряжение структуры зерен, в результате которого температура расчетного блока повышалась. На втором этапе расчетный блок выдерживали в течение 100 пс при постоянной температуре 1500 К. В заключении расчетный блок охлаждали до 0 К, после чего проводили исследование структуры.

Согласно методу молекулярной динамики шаг интегрирования по времени варьировали от 5 до 10 фс. Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывали многочастичным потенциалом Клери-Розато [5]. Радиус действия потенциалов ограничивали пятью координационными сферами.

Визуализацию структуры тройных стыков проводили с помощью оценки распределения свободного объема в расчетном блоке, которая наглядно дает представление о наличии и характере нарушения кристаллической структуры и структурных особенностях диффузионных каналов. Визуализацию свободного объема осуществляли путем расчета среднего расстояния от каждого атома до ближайших атомов. Если среднее расстояние между рассматриваемым атомом и соседними атомами незначительно отличалось от расстояния, соответствующего идеальному кристаллу, атом не изображали. В противном случае атом закрашивали 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).

На рис. 2 изображены распределения свободного объема в расчетном блоке, содержащем тройной стык границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации 15° , 15° и 30° (рис. 2, а) и тройной стык границ смешанного типа (рис. 2, б). Во всех случаях, в том числе и для стыков границ смешанного типа, не наблюдали каких-либо структурных особенностей, выделяющих тройной стык как особый дефект. Другими словами, равновесные тройные стыки любой конфигурации (образованные границами наклона или границами смешанного типа) не содержали каких-либо избыточных дефектов по сравнению с образующими их границами зерен, и являлись, по сути, продолжением этих границ.

Для рассмотренных тройных стыков с помощью визуализатора свободного объема были измерены ширина границ и радиус тройного стыка (рис. 2). Для большеугловых границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ ширина примерно равна 5 \AA , что совпадает с общепринятой шириной, используемой, например, при оценке зернограницной диффузии [3, 6, 7]. Эффективный радиус R_0 тройного стыка (если считать, что он образован соединяющимися границами зерен в виде линий шириной δ) можно оценить по формуле $R_0 = \delta/\sqrt{3}$. Тогда радиус

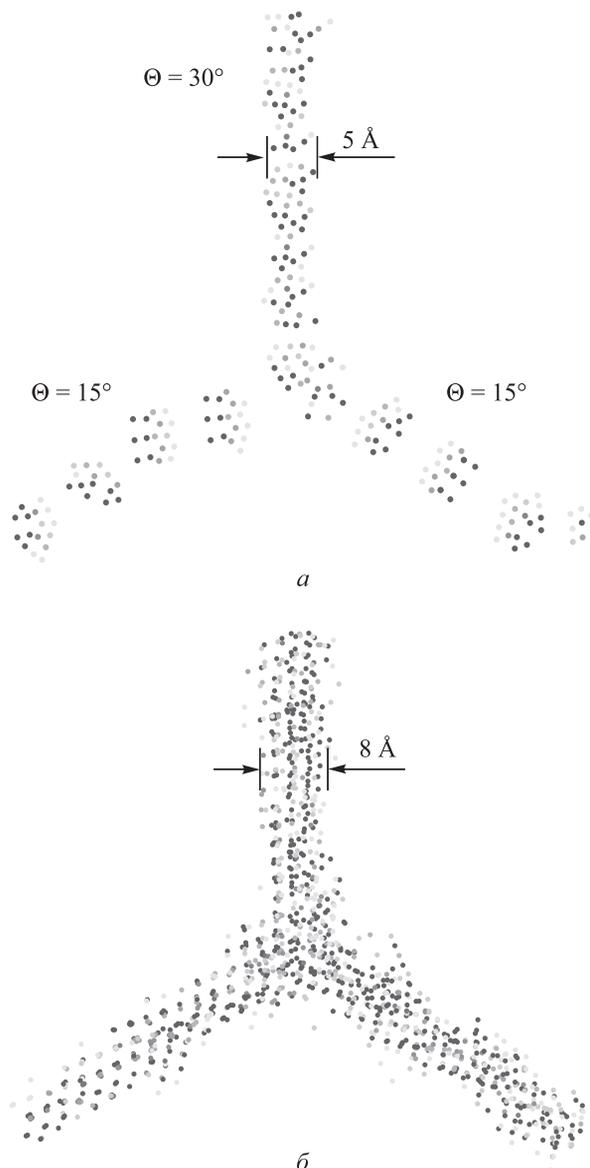


Рис. 2. Распределение свободного объема (проекция на плоскость XY) вблизи тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации 15° , 15° и 30° (а) и тройного стыка границ смешанного типа (б) (черным или серым цветом показаны атомы, вблизи которых имеется избыточный свободный объем)

тройного стыка границ наклона составляет примерно $2,9 \text{ \AA}$. Для границ смешанного типа, судя по рис. 2, б, ширина заметно больше – 8 \AA , а радиус тройного стыка составляет примерно $4,6 \text{ \AA}$.

В работе [4] ранее получено, что равновесные тройные стыки границ наклона не обладают избыточной энергией образования по сравнению с образующими их границами зерен. Для того чтобы определить, имеет ли тройной стык дополнительную энергию образования как особый дефект, в работе [4] использовали следующий прием. Для всех рассмотренных стыков были получены значения энергии образования заданной структуры в расчетном блоке ΔE :

$$\Delta E = E - NE_s, \quad (1)$$

где E – потенциальная энергия расчетного блока после структурной релаксации и охлаждения; N – число атомов в расчетном блоке (в расчете не учитывали атомы, которым в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться, и соседние с ними); E_S – энергия атома в идеальном кристалле (энергия сублимации).

Величина $\Delta E/l$ (где l – длина расчетного блока вдоль оси Z) теоретически должна быть равна сумме произведений энергий границ E_{bi} на их длины r_i и энергии тройного стыка E_{ij} (если она имеется):

$$\frac{\Delta E}{l} = E_{b1}r_1 + E_{b2}r_2 + E_{b3}r_3 + E_{ij}. \quad (2)$$

Если допустить, что $r_1 = r_2 = r_3 = R$, где R – радиус цилиндрической расчетной области при определении величины ΔE (ось цилиндра расчетной области совпадает с осью цилиндра расчетного блока и приблизительно совпадает с линией тройного стыка), и выполняется условие $E_{ij} > 0$, то отношение

$$\frac{\Delta E}{lR} = E_{b1} + E_{b2} + E_{b3} + \frac{E_{ij}}{R} \quad (3)$$

должно с ростом R асимптотически уменьшаться, стремясь к постоянной величине – сумме энергий границ зерен. Однако, как видно из рис. 3, при уменьшении значения R , наоборот, наблюдается уменьшение отношения (3), что свидетельствует, в частности, об отсутствии существенной энергии образования тройного стыка как особого дефекта.

Снижение величины $\Delta E/(lR)$ при малых R происходит, в первую очередь, потому, что в формулах (2) и (3) не учтена ширина границ и радиус тройного стыка. В связи с этим наклон зависимости для стыка границ смешанного типа, которые шире, чем границы наклона, больше. Для более «узких» границ наклона величина $\Delta E/(lR)$ почти не меняется при изменении радиуса расчетной области R . При уменьшении радиуса R при некотором его значении расчетная область начинает лишь частично охватывать дефектную область стыка, что приводит к еще более интенсивному уменьшению отношения $\Delta E/(lR)$. Это интенсивное снижение начинается при радиусах расчетной области, превышающих полученные выше с помощью визуализатора свободного объема радиусы тройного стыка. Последнее связано с тем, что в процессе структурной релаксации тройной стык немного смещался из центра расчетного блока.

Графики, приведенные на рис. 3, содержат еще один интересный результат. Зависимости, полученные для тройных стыков большеугловых границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, практически совпадают, кроме того для всех трех рассмотренных стыков совпадают значения отношения $\Delta E/(lR)$ для малых радиусов расчетной области. Это означает, что структура внутри рассмот-

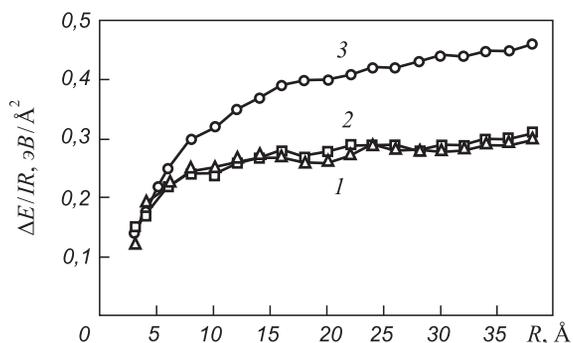


Рис. 3. Отношение $\Delta E/(lR)$ в зависимости от R : 1 – для тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации 15° , 15° и 30° ; 2 – для тройного стыка границ наклона $\langle 100 \rangle$ с углами разориентации 18° , 18° и 36° ; 3 – для тройного стыка границ смешанного типа

ренных тройных стыков и внутри границ содержит примерно равную избыточную энергию на единицу объема (избыточную по сравнению с идеальным кристаллом).

Выводы. Как показало молекулярно-динамическое моделирование, тройной стык границ наклона и границ смешанного типа 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. Ширина большеугловых границ наклона, измеренная в настоящей работе, составляет примерно 5 \AA , границ смешанного типа – 8 \AA . Тройные стыки, образованные границами наклона, имеют радиус около 3 \AA , образованные границами смешанного типа – $4,5 - 5,0 \text{ \AA}$. Структура внутри тройных стыков и границ зерен как наклона, так и смешанного типа (согласно полученным результатам) содержит примерно равную избыточную энергию в единице объема (избыточную по сравнению с идеальным кристаллом). Следует заметить, что сделанные в настоящей работе выводы относятся к равновесным тройным стыкам при низких температурах. 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, 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kumar K.S., Van Swygenhoven H., Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. P. 5743 – 5774.
2. Протасова С.Г., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 8. С. 1402 – 1405.
3. Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // Physical Review B. 2009. Vol. 79. P. 174110 (5).

4. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 3. С. 344 – 348.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. Vol. 48. № 1. P. 22 – 33.
6. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. – Киев: Наукова думка, 1987. – 511 с.
7. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. № 2. С. 124 – 129.

© 2013 г. Г.М. Полетаев, Д.В. Дмитриенко,
В.В. Дябденков, В.Р. Микрюков,
М.Д. Старостенков
Поступила 28 ноября 2012 г.

УДК 669.046:539.22.26

*А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, М.Д. Старостенков,
В.Д. Клопотов, Т.Н. Маркова, М.М. Морозов*

Сибирский физико-технический институт (г. Томск)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ Cu – Pd – Pt

Аннотация. По литературным данным при помощи геометрического построения многокомпонентных фазовых диаграмм на основе топологических принципов построена схема гипотетической пространственной диаграммы структурных состояний тройной системы Cu – Pd – Pt. На построенной диаграмме в пространстве температура – состав присутствуют области слабоустойчивых предпереходных длиннопериодических структурно-фазовых состояний, в которых структура сплавов имеет наноразмерные элементы. Выполнена попытка создания приемов прогноза перспективных наноструктурированных функциональных материалов.

Ключевые слова: диаграммы состояний, тройная система Cu – Pd – Pt, структурно-фазовые состояния.

THE FEATURES OF STRUCTURE-PHASE IN Cu – Pd – Pt SYSTEM

Abstract. Basing on published data with the help of geometrical construction of multicomponent phase diagrams the hypothetical three-dimensional diagram of Cu – Pd – Pt ternary system was created. This calculations are based on topological principles. On the charted diagram there are some areas of weakly stable transitional long-period structural-phase states, where the alloys structure include the nano-elements. The attempt to create the forecast method of perspective nano-structured functional materials was made.

Keywords: diagram of states, three-dimensional diagram of Cu – Pd – Pt system, structural-phase states.

В настоящее время наиболее интенсивно изучаются кристаллические материалы с элементами наномасштаба, причем в подавляющем большинстве случаев такое состояние достигается особыми технологическими приемами, а физическая картина их образования и поведения, свойств и структуры таких материалов остается часто неясной. Большой интерес вызывают конденсированные системы со структурными неоднородностями наномасштаба. Это, прежде всего, металлические сплавы, которые в состоянии со структурными неоднородностями наномасштаба имеют уникальные свойства как конструкционные или функциональные материалы. Такие, полученные искусственным путем материалы, как правило, обладают слабой устойчивостью к внешним термосиловым воздействиям. К сожалению, в настоящее время методов их поиска, управления структурой таких материалов не существует из-за отсутствия знаний о фундаментальных физических закономерностях их образования и поведения.

Удобным объектом исследований для изучения слабоустойчивых состояний при фазовых превращени-

ях под термическим воздействием являются длиннопериодические металлические сплавы со спектром слабоустойчивых состояний вблизи фазового превращения. Прежде всего это обусловлено тем, что они достаточно давно изучаются, накоплен большой экспериментальный материал с соответствующим анализом и обобщением [1, 2]. Особый интерес с точки зрения выбора объекта исследования представляют те металлы и сплавы, которые имеют наноразмерный длинный период, структура которых слабоустойчива к внешним воздействиям (температуре, нагрузке, изменению состава, легированию и т.п.), и у которых имеется спектр слабоустойчивых структурных состояний вблизи границы потери устойчивости. Этим требованиям отвечают, в частности, упорядоченные сплавы со слабоустойчивой (предпереходной) длиннопериодической структурой: например, к ним относятся сплавы бинарных систем Cu – Pd, Cu – Pt, Pd – Pt. Прогноз возможности существования функциональных состояний материала со слабоустойчивой (предпереходной) длиннопериодической структурой в тройной системе Cu – Pd – Pt из-за своей сложности не рассматривался.