

УДК 669.018:538.931

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ Ni–Al, Cu–Au, Ni– γ Fe*

Санников А.В.¹, аспирантПолетаев Г.М.¹, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой (gmpoletaev@mail.ru)Микрюков В.Р.², к.т.н., докторантСтаростенков М.Д.¹, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедройСосков А.А.², аспирант¹ Алтайский государственный технический университет

(656038, Россия, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46)

² Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Кемеровская область, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Методом молекулярной динамики исследованы атомная структура межфазных границ Ni–Al, Cu–Au, Ni– γ Fe, ориентированных вдоль плоскостей (100) и (111), и механизм диффузии вдоль них в условиях твердофазного контакта. Показано, что на межфазной границе формируется сетка краевых дислокаций несоответствия, играющих ключевую роль в диффузии вдоль межфазной границы.

Ключевые слова: молекулярная динамика, межфазная граница, дислокация несоответствия, механизм диффузии, энергия активации диффузии.

На границе фаз может возникнуть ситуация, качественно аналогичная той, которая имеет место на границе кристаллов одной фазы, то есть на границах зерен. В связи с этим в определенных условиях возможно ускорение диффузионного переноса вещества вдоль межфазных границ, что имеет подтверждение в экспериментальной практике [1, 2]. Принципиальное отличие между границами фаз и границами зерен заключается в том, что вторая фаза во многих случаях существует в виде изолированного включения в матрице, то есть границы фаз не образуют единой разветвленной сети, подобно границам зерен. Кроме того, дислокации, характерные для межфазных границ, образуются не только в результате разориентации контактирующих кристаллов (как в случае границ зерен), но и вследствие несоответствия параметров решеток фаз (так называемые дислокации несоответствия) [2 – 4]. В работах [1, 2] отмечается, что из-за несовершенства структуры границы фаз могут обнаруживать высокую диффузионную проницаемость, в некоторых случаях даже более высокую, чем границы зерен. Считается, что возможен и обратный случай, когда диффузия вблизи границы фаз идет медленнее, чем в объеме зерна.

Ранее в работе [5] при исследовании методом компьютерного моделирования диффузии по межфазной границе Ni–Al в двухмерной модели было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в миграции атомов вблизи границы. Отмечалось, что диффузия может происходить как за счет образования циклических смещений атомов вблизи ядер дислокаций, так и за счет образования цепочек смещенных атомов от ядра одной дислокации к ядру соседней дис-

локации. При моделировании диффузии вдоль границы Ni–Al в трехмерной модели [6] было выяснено, что миграция атомов происходит преимущественно вдоль ядер дислокаций несоответствия, которые образуют в зависимости от ориентации межфазной границы сетку из двух или нескольких наборов краевых дислокаций.

Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики атомной структуры межфазных границ Ni–Al, Cu–Au, Ni– γ Fe и механизма диффузии вдоль них в условиях твердофазного контакта. В работе рассматривали ориентации межфазной границы в плоскостях (100) и (111). В качестве исследуемых были взяты ГЦК металлы (в скобках приведены параметры решеток): Ni (3,524 Å) и Al (4,05 Å) (отличие 14,9 %), Cu (3,615 Å) и Au (4,078 Å) (отличие 12,8 %), Ni (3,524 Å) и γ Fe (3,637 Å) (отличие 3,2 %). Отличие параметров решеток приводит к формированию дислокаций несоответствия на межфазной границе: чем выше это отличие, тем, очевидно, выше плотность дислокаций.

Межфазная граница создавалась в центре расчетного блока (рис. 1). Плоскость границы имела ориентацию (100) или (111). Размеры блока подбирали таким образом, чтобы вдоль межфазной границы можно было использовать периодические граничные условия: то есть вдоль осей X и Y (рис. 1) имитировалось бесконечное повторение расчетного блока. Вдоль оси Z были наложены жесткие условия: атомы вблизи границ расчетного блока, параллельные плоскости границы, в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (на рис. 1 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом). Количество атомов в расчетном блоке составляло от 20 000 до 30 000.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00301_а, No. 14-02-98000r_sibir_a.

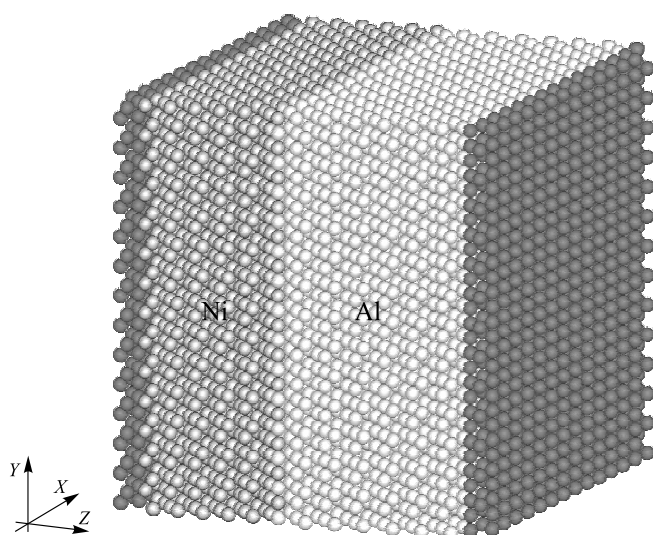


Рис. 1. Расчетный блок с межфазной границей Ni–Al (100) (вдоль осей X и Y наложены периодические граничные условия; атомы, окрашенные в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия вдоль оси Z))

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводили структурную релаксацию. В результате релаксации температура расчетного блока повышалась, поэтому после завершения релаксации расчетный блок охлаждали до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики составлял 5 фс. При описании межатомных взаимодействий использовали парные потенциалы Морзе, параметры которых взяты из работы [7].

При создании межфазной границы разориентации контактирующих кристаллов не производили, поскольку было выяснено, что для границы Ni–Al при любой разориентации алюминий вблизи границы стремится имитировать кристаллическую ориентацию никеля. В результате этого, если алюминий первоначально был разориентирован относительно никеля, в алюминии образовывалась граница зерен, параллельная межфазной границе. Это явление, по всей видимости, обусловлено относительно высокой энергией связи Ni–Al по сравнению со связями Ni–Ni и Al–Al.

Для исследования диффузии по межфазной границе и механизма миграции атомов проводили компьютерные эксперименты продолжительностью 100–300 пс при различных температурах расчетного блока от 300 К до температуры плавления одной из контактирующих фаз). Температуру расчетного блока задавали начальными скоростями атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю.

В процессе структурной релаксации, в ходе которой происходило сопряжение различных металлов, на межфазной границе образовывались дислокации несоответствия (рис. 2). Они возникали, как было уже сказано

выше, в результате несоответствия параметров решеток контактирующих фаз.

Распределения свободного объема в плоскости межфазной границы Ni–Al показаны на рис. 2, a , b , Ni– γ Fe – на рис. 2, $в$, $г$. Визуализацию свободного объема осуществляли путем расчета среднего расстояния от каждого атома до ближайших атомов. Если среднее расстояние 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 (как если бы вблизи рассматриваемого атома находилась вакансия).

На рис. 2 видны ядра дислокаций несоответствия, которые в случае границы Ni–Al (100) образуют сетку с квадратными ячейками, состоящую из двух систем краевых дислокаций, а в случае границы Ni–Al (111) – сетку с треугольными ячейками, состоящую из трех систем краевых дислокаций. Для границы Cu–Au были получены аналогичные картины; отличие в том, что размеры ячеек дислокационных сеток были больше в связи с меньшей разностью параметров решеток меди и золота.

Параметры решеток никеля и γ -железа имеют близкие значения (отличие всего 3,2 %), в связи с чем плотность дислокаций несоответствия на границе Ni– γ Fe существенно меньше, чем на границах Ni–Al и Cu–Au. Кроме этого, дислокации имели неупорядоченную структуру (рис. 2, $в$, $г$): они не образовывали геометрически правильную сетку, как в случае границ Ni–Al и Cu–Au. Тем не менее, для большей площади межфазной границы Ni– γ Fe в процессе структурной релаксации следует, по-видимому, ожидать образования дислокационной сетки, аналогичной тем, которые образуются на границах Ni–Al и Cu–Au.

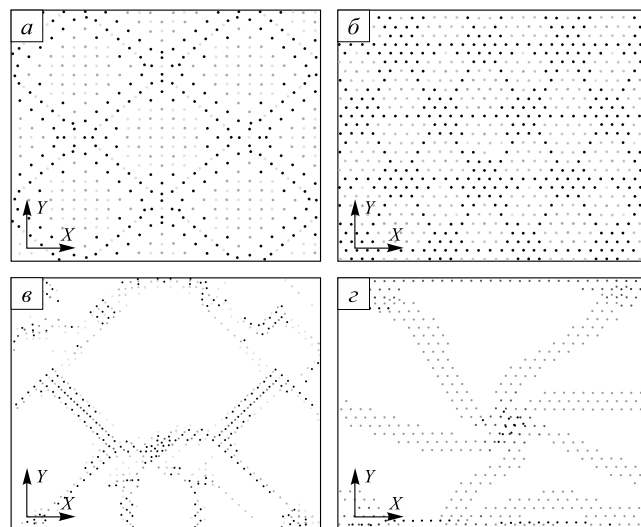


Рис. 2. Изображение дислокаций несоответствия на границах Ni–Al (100) (a) и (111) ($б$) и Ni– γ Fe (100) ($в$) и (111) ($г$) с помощью визуализатора свободного объема (чем темнее атом, тем больше вокруг него свободного объема)

При исследовании диффузии вдоль межфазной границы для каждой заданной температуры в конце молекулярно-динамического эксперимента рассчитывали коэффициент диффузии отдельно для атомов разного сорта. Температуру в процессе эксперимента удерживали постоянной. При расчете коэффициента диффузии полагали, что ширина межфазной границы составляет 5 Å.

В целом вдоль границ (111), несмотря на, казалось бы, более высокую плотность атомов в указанной плоскости, во всех случаях диффузия протекала интенсивнее, чем вдоль границ (100). По всей видимости, это обусловлено более высокой плотностью дислокаций несоответствия на границе (111) по сравнению с границей (100) (рис. 2).

В случае системы Ni–Al вдоль межфазной границы интенсивнее мигрировали атомы алюминия. Это было связано с тем, что связи Ni–Ni и Ni–Al значительно крепче связи Al–Al, вследствие чего дефектные области (в виде ядер дислокаций несоответствия) содержали преимущественно атомы алюминия, из-за чего они оказывались более подвижными. Вдоль границ Cu–Au (100) и (111) интенсивнее мигрировали атомы меди. В данном случае энергия связи Cu–Au выше, чем связи Cu–Cu, но меньше, чем связи Au–Au: то есть, как и в случае атомов алюминия на границе Ni–Al, в области ядер дислокаций более подвижными оказывались атомы меди. При рассмотрении границы Ni–γFe существенного преобладания диффузии атомов разного сорта замечено не было. В данном случае энергия связи Ni–γFe меньше, чем связей Ni–Ni и γFe–γFe.

По наклону зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1} были найдены энергии активации диффузии отдельно для атомов разного сорта: для никеля и алюминия вдоль межфазной границы Ni–Al (100) составляет 0,5 и 0,3 эВ, вдоль границы Ni–Al (111) – 0,5 и 0,2 эВ соответственно. Полученные значения близки энергии активации диффузии по границам зерен в интерметаллиде Ni₃Al [8]: в зависимости от угла разориентации зерен энергия миграции атомов алюминия находится в диапазоне 0,2 – 0,3 эВ, атомов никеля – 0,1 – 0,3 эВ. Следовательно, диффузионная проницаемость межфазных границ сравнима с проницаемостью границ зерен.

Для границ Cu–Au (100) и (111) были получены близкие значения энергии активации миграции атомов меди и золота: 0,1 и 0,2 эВ соответственно. Для границ Ni–γFe (100) и (111) энергия активации атомов никеля и железа имела близкие значения порядка 0,1 эВ.

Атомный механизм диффузии исследовали с помощью визуализатора атомных смещений относительно начальных положений [9, 10]. Смещения атомов визуализировали непосредственно в процессе компьютерного эксперимента, что позволяло наблюдать смещения атомов в динамике.

Было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в диффузии вблизи межфазной границы в условиях твердофазного контакта. Это согласуется с выводами работ [5, 6]. На рис. 3 изображены примеры картин атомных смещений вдоль межфазных границ в процессе компьютерного эксперимента.

В случае границы (100) смещения атомов происходят преимущественно вдоль ядер дислокаций несоответствия (рис. 3, а); при этом более высокая плотность атомных смещений чаще наблюдается в области узлов дислокационной сетки. Для границ (111) характерными являются кооперативные вихревые смещения атомов, причем размер подобных «вихрей» совпадает с размером ячеек дислокационной сетки (рис. 3, б, в).

Выводы. С помощью метода молекулярной динамики показано, что на межфазных границах Ni–Al, Cu–Au, Ni–γFe формируется сетка краевых дислокаций несоответствия (квадратная из двух систем дислокаций для границы (100) и треугольная из трех систем для границы (111)), играющих ключевую роль в диффузии вдоль межфазной границы при твердофазном контакте. Если энергия гетерогенной связи выше, чем одной из гомогенных связей контактирующих фаз, то интенсивнее мигрируют вдоль границы, как правило, те атомы, энергия гомогенной связи которых ниже: в этом случае они чаще оказываются в дефектных областях (например, ядрах дислокаций) и более подвижны. Границы, ориентированные в плоскости (100), имеют меньшую плотность дислокаций несоответствия по сравнению с границами (111), в связи с чем диффузия

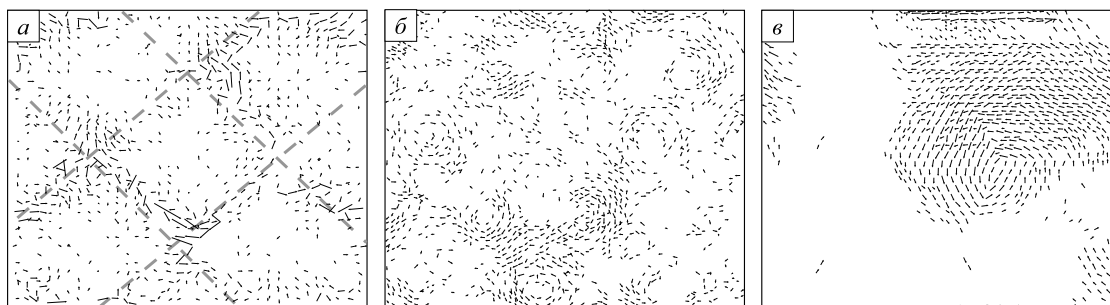


Рис. 3. Миграции атомов в плоскости межфазной границы (смещения атомов изображены черными отрезками; серыми жирными штриховыми линиями показаны примерные положения дислокаций несоответствия): а – Cu–Au (100) при температуре 900 К в течение 200 пс; б – Cu–Au (111) при температуре 1000 К в течение 200 пс; в – Ni–γFe (111) при температуре 1300 К в течение 200 пс

вдоль них протекает сравнительно менее интенсивно. В случае границ (100) миграция атомов происходит преимущественно вдоль дислокаций несоответствия. Для границ (111) характерным является образование кооперативных вихревых смещений атомов, причем размер данных «вихрей» совпадает с размером ячеек дислокационной сетки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
2. Бокштейн С.З., Болберова Е.В., Игнатова И.А. и др. // Физика металлов и материаловедение. 1985. Т. 59. № 5. С. 938 – 942.
3. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. – Киев: Наукова Думка, 1990. – 321 с.
4. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. // Journal of Materials Science and Technology. 2001. Vol. 17. № 1. P. 59, 60.
5. Полетаев Г.М., Кобзарь Л.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. № 4. С. 111 – 115.
6. Полетаев Г.М., Санников А.В., Микрюков В.Р. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 1. С. 112 – 116.
7. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. // Физика металлов и материаловедение. 1984. Т. 58. № 2. С. 336 – 343.
8. Харина Е.Г., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 5. С. 980 – 983.
9. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 4. С. 686 – 691.
10. Мартынов А.Н., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 1. С. 43 – 46.

© 2014 г. Санников А.В., Полетаев Г.М.,
Микрюков В.Р., Старостенков М.Д.,
Сосков А.А.

Поступила 16 января 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 8. Vol. 57, pp. 56–59.

ATOMIC STRUCTURE AND DIFFUSION PERMEABILITY OF Ni–Al, Cu–Au, Ni– γ Fe INTERPHASE BOUNDARIES

Sannikov A.V.¹, Postgraduate

Poletaev G.M.¹, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of
the Chair (gmpoletaev@mail.ru)

Mikrakov V.R.², Cand. Sci. (Eng.), Candidates for a degree
Dr. Sci. (Eng.)

Starostenkov M.D.¹, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head
of the Chair

Soskov A.A.², Postgraduate

¹Altai State Technical University (46, pr. Lenina, Barnaul, Altai Territory, 656038, Russia)

²Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The atomic structure of Ni–Al, Cu–Au, Ni– γ Fe interface boundaries, oriented along planes (100) and (111), and diffusion mechanism along it in solid-contact were studied by the method of molecular dynamics. It was shown that on the boundary forming a net of edge misfit dislocations, which play key role in diffusion along interface boundary.

Keywords: molecular dynamics, interface boundary, dislocation of discrepancy, diffusion mechanism, activation energy of diffusion.

REFERENCES

1. Bokshtein B.S. *Diffuziya v metallakh* [Diffusion in Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 248 p. (In Russ.)
2. Bokshtein S.Z., Bolberova E.V., Ignatova I.A., Kishkin S.T., Razumovskii I.M. The effect of the mismatch of the lattice parameters of phases in the diffusion permeability of the interphase boundaries. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1985. Vol. 59, no. 5, pp. 938–942. (In Russ.)
3. Tkhorik Yu.A., Khazan L.S. *Plasticheskaya deformatsiya i dislokatsii nesootvetstviya v geteroepitaksial'nykh sistemakh*. [Plastic de-

formation and misfit dislocations in heteroepitaxial systems]. Kiev: Naukova Dumka, 1990. 321 p. (In Russ.)

4. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. *Journal of Materials Science and Technology*. 2001. Vol. 17, no. 1, pp. 59–60.
5. Poletaev G.M., Kobzar' L.M., Kulabukhova N.A., Starostenkov M.D. Molecular dynamics study of the mechanisms of diffusion near the interface between Ni and Al in a solid-phase contact. *Fundamental'nye problemy sovremennoogo materialovedeniya*. 2009, no. 4, pp. 111–115. (In Russ.)
6. Poletaev G.M., Sannikov A.V., Mikryukov V.R. The study of the atomic structure and diffusion permeability of the interface Ni–Al. *Fundamental'nye problemy sovremennoogo materialovedeniya*. 2013. Vol. 10, no. 1, pp. 112–116. (In Russ.)
7. Tsaregorodtsev A.I., Gorlov N.V., Dem'yanov B.F., Starostenkov M.D. Atomic structure of AFG and its impact on the state of the lattice near the dislocations in ordered alloys with superstructure L12. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1984. Vol. 58, no. 2, pp. 336–343. (In Russ.)
8. Kharina E.G., Starostenkov M.D., Poletaev G.M., Rakitin R.Ju. Activation energy of self-diffusion along symmetric tilt grain boundaries (111) in the Ni₃Al intermetallic compound. *Physics of the Solid State*. 2011. Vol. 53, no. 5, pp. 1043–1046.
9. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Dynamic collective displacements of atoms in metals and their role in the vacancy mechanism of diffusion. *Physics of the Solid State*. 2009. Vol. 51, no. 4, pp. 727–732.
10. Martynov A.N., Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Atomic diffusion mechanism for small-angle twist boundaries in fcc of metals. *Pis'ma o materialakh*. 2011. Vol. 1, no. 1, pp. 43–46. (In Russ.)

Acknowledgements: The study was supported by RFBR for the research project no.13-02-00301_a.

Received January 16, 2014