

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 538.913

СТРУКТУРНО-ВАКАНСИОННАЯ МОДЕЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

© 2019 г. А. В. Векман^а, *, Б. Ф. Демьянов^а

^аАлтайский государственный технический университет, 656038 Россия, Барнаул, пр. Ленина 46

*e-mail: weckman@list.ru

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

После доработки 05.06.2018 г.

Разработана структурно-вакансионная модель границ зерен наклона в металлах. Для построения стабильной структуры границы исходная конфигурация атомов выбирается в модели РСУ. Внесение дополнительных атомов и вакансий в область границы и смещение атомов под действием меж-атомных сил стабилизирует ее структуру. Критерием стабилизации структуры границы зерен является зернограничная энергия. Сравнение двух основных способов стабилизации структуры границ показало, что энергетически более выгодным является изменение количества атомов на границе, а не относительный сдвиг зерен. Проведено исследование устойчивости полученной структуры по отношению к напряжению сдвига. В рамках разработанной модели проведено сравнение атомных структур, полученных с использованием парного и многочастичного потенциала. Сравнительный анализ показал, что структура границы зерен не зависит от выбора потенциала — позиции атомов отличаются не более чем на 0.1 \AA , что составляет 2.5% от параметра решетки. Атомная структура хорошо совпадает с экспериментальными изображениями границ зерен.

Ключевые слова: граница зерен, компьютерное моделирование, структурно-вакансионная модель

DOI: 10.1134/S0015323018110207

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований границ зерен (ГЗ) связана с тем, что они, наряду с другими дефектами, не только влияют, но и зачастую определяют многие свойства материалов. В свою очередь, свойства самих границ зависят от их атомной структуры и химического состава. Таким образом, для понимания многих фундаментальных свойств поликристаллов необходимо учитывать структуру и свойства ГЗ.

Исследования дефектной структуры поликристаллов началось именно с ГЗ. Первые исследования представляли границу как бесструктурную аморфную область. Развитие методов исследования привело к тому, что в 1949 г. была предложена модель решетки совпадающих узлов [1], предполагавшая наличие у ГЗ периодической структуры. В основе этой модели лежит простой геометрический принцип: при определенных параметрах разориентировки одного кристалла относительно другого часть узлов разориентированных решеток совпадает. При этом считалось, что граница, проведенная между такими кристаллами, обладает упорядоченной структурой и имеет отличные от других свойства ГЗ. Параметр, характеризующий плотность узлов совпадения (Σ), равен отношению объема элементарной ячейки РСУ к атомному объему и имел на момент создания модели большое значение — чем он меньше, тем более выделенными свойствами должна обладать гра-

ница, например, пониженной энергией и высокой подвижностью.

На рис. 1 представлены два кубических кристалла, развернутых относительно оси [100] на угол $\Theta = 36.87^\circ$, при котором образуется ГЗ $\Sigma 5(013)$. Как видно из рисунка на каждые пять узлов элементарной ячейки приходится по одному совпадающему узлу. При этом часть атомов вблизи ГЗ находится на расстоянии r , отличающемся от равновесного. Изменение расстояния между атомами вблизи плоскости границы неизбежно ведет к увеличению потенциальной энергии атомов. Из рисунка также видно, что одни атомы находятся в

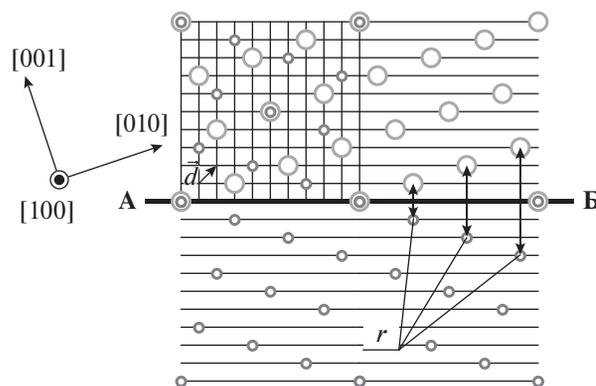


Рис. 1. Структура специальной ГЗ $\Sigma 5(013)[100]$ в модели РСУ.

стесненном состоянии (расстояние r меньше равновесного), а другие в разреженном состоянии (расстояние r больше равновесного). В связи с этим логично будет ввести величину r/r_1 (r_1 – радиус первой координационной сферы), показывающую степень сближения или отдаления атомов. Области ГЗ, где величина $r/r_1 < 1$, оказываются в напряженном состоянии сжатия, а $r/r_1 > 1$ – в напряженном состоянии растяжения. С энергетической точки зрения атомы находящиеся как в стесненном, так и в разреженном состоянии дают увеличение потенциальной энергии. В результате большинство границ в модели РСУ имеют высокие значения энергии. Например, в работах [2–5] было показано, что энергия ГЗ в модели РСУ на порядок отличается от экспериментально определяемой. Кроме того, ГЗ в данной модели не содержит избыточного объема, что так же противоречит современным представлениям о строении поликристаллов.

Наложение двух взаимно проникающих решеток образует характерный для данной границы узор. Если одну из этих решеток сместить по отношению к другой на вектор \mathbf{d} (рис. 1), то совпадающими станут другие узлы, а узлы, прежде совпадавшие, разделятся. При этом характерный узор останется таким же. Элементарные векторы трансляций, которые сохраняют узор неизменным, образуют вспомогательную решетку, называемую полной решеткой наложения (ПРН). Период ПРН меньше, чем период взаимопроникающих подрешеток, а также периода РСУ.

ПРН определяется параметрами разориентации частей бикристалла, но при ее построении не учитывается положение плоскости ГЗ. Проекция векторов ПРН на плоскость ГЗ определяют так называемую решетку зернограницных сдвигов (РЗС) [6, 7]. Очевидно, что если плоскость границы зерен является плотноупакованной плоскостью РСУ, то РЗС совпадает с ПРН. Во всех остальных случаях период РЗС меньше периода ПРН и ПРН является подрешеткой РЗС. Вспомогательные решетки ПРН и РЗС позволяют анализировать дефектную структуру границы, в частности энергетический рельеф на границе имеет периодичность, совпадающую с периодичностью этих решеток. Однако, это справедливо только в том случае, если амплитуда тепловых колебаний атомов не превышает периода данных вспомогательных решеток. В противном случае использование вспомогательных решеток не имеет физического смысла, поскольку существует максимальная температура, выше которой специальные ГЗ переходят в общие.

Произвольная ГЗ состоит из участков “хорошего” совпадения, описываемых в рамках модели РСУ, между которыми находятся участки “плохого” совпадения. Геометрическую конфигурацию таких границ можно определить с помощью метода так называемых нуль-решеток [8]. Она обра-

зуется совокупностью точек, через которые можно провести ось разориентации кристаллов, и состоит из эквивалентных позиций в кристалле, переводящих одну решетку в другую, причем эти эквивалентные позиции не обязательно совпадают с узлами решетки. Нуль-решетка существует при любых углах поворота кристаллов, но при специальных в некоторых из ее узлов лежат одновременно и совпадающие узлы.

Даже если угол разориентации ГЗ не соответствует границе в модели РСУ, ее атомная структура все равно повторяется с периодом, равным некоторому расстоянию между узлами, лежащими в плоскости границы. Эти участки можно рассматривать как элементы структуры границы, получившие название структурных единиц (СЕ) [9, 10], а модель, в которой граница представлена набором таких структур – моделью структурных единиц. Тогда, если известно расположение атомов в каждой структурной единице, то известна и атомная структура всей границы. При малых отклонениях угла разориентации от специального, ГЗ имеет структуру участков, содержащих СЕ, перемежающихся с участками плохого соответствия. В некоторых случаях участок границы определенной длины так же удобно рассматривать, как своеобразную структурную единицу [11]. В настоящее время считается, что при отклонениях угла Θ от специальных значений, ГЗ состоит из набора чередующихся СЕ специальных разориентировок, углы которых наиболее приближены к данному. Такая конфигурация вносит в приграничные слои упругие деформации дисклинационных диполей, но энергия такой границы может оказаться меньше, чем энергия границы, не разбитой на СЕ. Главной проблемой модели СЕ является то, что заранее сложно предсказать как структуру самих структурных единиц, так и порядок их следования.

Рассмотрение границ общего типа в модели СЕ естественным образом привело исследователей к построению ГЗ с помощью полиэдров Бернала [12, 13]. В данной модели граница составляется из чередующихся многогранников, которые ранее были предложены для описания структуры жидкостей [14]. В отличие от аморфной структуры, где полиэдры неупорядочены, в границе они располагаются в один слой, что приводит к их строгому упорядоченному построению. Проблема использования данной модели, как и модели СЕ, состоит в том как их расположить, чтобы получить границу с данным углом разориентации.

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Исторически сложилось так, что модель РСУ является наиболее используемой моделью при компьютерном моделировании ГЗ. Главной причиной такой популярности является то, что при

компьютерном эксперименте в подавляющем большинстве исследований изучаются специальные ГЗ с малым значением Σ . Однако использование этой модели “в чистом виде” не приводит к стабильной структуре, отвечающей минимуму потенциальной энергии. Поэтому было разработано несколько релаксационных процедур, позволяющих понизить энергию дефекта при компьютерном эксперименте. Их можно условно разделить на два вида: в одном количество атомов остается неизменным, а в другом меняется. Наиболее часто используемой процедурой без изменения количества атомов является относительный сдвиг зерен как параллельно, так и перпендикулярно плоскости границы. При относительном сдвиге атомы, находящиеся в “стесненном” состоянии, разводятся, что стабилизирует границу. В 1968 г. Витеком был предложен способ определения устойчивых состояний при относительном сдвиге зерен [15]. Этот метод получил название метода построения энергетических γ -поверхностей. Он заключается в том, что сопрягающиеся кристаллы сдвигаются друг относительно друга на различные векторы \vec{R} , лежащие в плоскости ГЗ. Для каждого сдвига рассчитывается потенциальная энергия границы. Высокие значения энергии показывают неустойчивые состояния, а минимумы энергии стабильные и метастабильные состояния. Образование стабильной атомной структуры границ при относительном сдвиге было отмечено в [16–19].

Процедура, предполагающая изменение количества атомов заключается в релаксации структуры путем удаления части атомов из области границы. Она чаще всего используется в тех случаях, когда атомы сильно сближены друг с другом. Как показано в одной из первых работ [20], в которой проведена оценка влияния различного вида релаксаций на энергию специальных границ, введение вакансий является наиболее эффективным методом понижения энергии дефекта. Чаще всего удаление атомов используется в совокупности с относительным сдвигом и как предшествует, так и выполняется после него.

Еще один метод релаксации заключается в смещении атомов из узлов кристаллической решетки под действием межатомных сил. Данная процедура использует метод градиентного спуска и носит название метода молекулярной статики. При этом минимизируемой функцией является зернограничная энергия. И, наконец, ряд авторов наряду с применением вышеперечисленных процедур использует расширение кристаллической решетки.

Подробный обзор работ по компьютерному моделированию ГЗ 60–80-х гг. прошлого века можно найти в ряде обзоров [21–24].

В период с 1984 по 1990 г. D. Wolf опубликовал целую серию работ по компьютерному моделированию ГЗ. В них он исследовал границы наклона

и кручения в ГЦК- и ОЦК-металлах. Моделировались специальные ГЗ в широком диапазоне углов разориентации, что позволило автору получить зависимости энергии границ от угла разориентации. Исходная структура границы была представлена в модели РСУ. Далее использовалась процедура минимизации энергии методом градиентного спуска [25], а также относительный сдвиг и расширение или сжатие решетки для снятия напряжений [26, 27].

В 1996 г. Rittner и Seidman [28] исследовали 23 специальные ГЗ с осью разориентации [110]. Построив границу в модели РСУ, авторы проводили относительный сдвиг вдоль границы и в направлении перпендикулярном ей. Смещение атомов из узлов кристаллической решетки являлось завершающим этапом отбора стабильных структур. Подобная методика использовалась и в более поздних работах, например в [29, 30].

Моделирование большого количества специальных ГЗ авторам [5] также позволило построить зависимость энергии границ от угла разориентации. Методика моделирования опирается на процедуры, использованные в работе [28], и подробно описана в [31]. Процедура отбора стабильных структур границ состоит в следующем: РСУ-структура границы подвергается относительному сдвигу, а затем производится удаление сильно сблизившихся атомов. При этом для каждой из исследуемых границ получается множество структур, из которых отбирается наиболее низкоэнергетичная. Финальным этапом моделирования производится смещение атомов из узлов кристаллической решетки.

Удаление сблизившихся атомов использовано в работе [32]. Авторы исследовали специальные ГЗ с осью разориентации [110] с малыми значениями Σ . Получение стабильной границы включало три этапа: построение границы в модели РСУ, удаление атомов и релаксационная процедура смещения атомов. Авторы констатируют, что удаление атомов необходимо делать, если они сблизились на расстояние меньше чем 0.8 от параметра кристаллической решетки.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований ГЗ, потребность в простой и удобной компьютерной модели по-прежнему остается. Целью данной работы является разработка такой модели.

ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ВАКАНСИОННОЙ МОДЕЛИ ГЗ

В качестве исходной конфигурации атомов вблизи ГЗ в нашей модели использовалась простая геометрическая процедура как в модели РСУ, т.е. две половинки бикристалла поворачиваются вокруг оси, проходящей через один из атомных рядов. При этом угол поворота одного из сопрягающихся кристаллических блоков не зави-

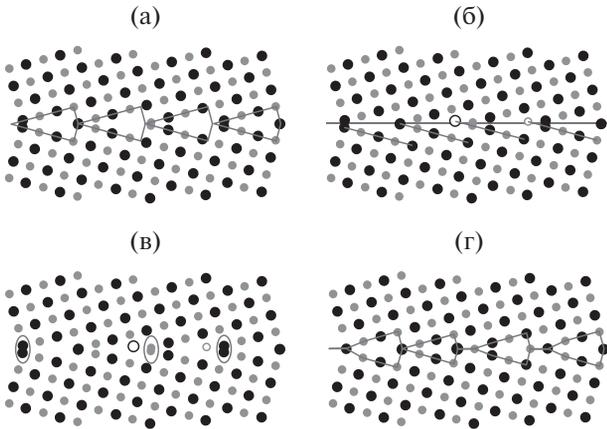


Рис. 2. Этапы проведения процедуры внедрения атомов и вакансий.

сит от другого. Таким способом можно получить как симметричные, так и несимметричные ГЗ, а угол разориентации влияет на то будет граница специального или общего типа. Размеры полученного бикристалла и тип граничных условий могут быть выбраны в зависимости от поставленной в работе задачи. При проведении расчетов структуры и энергии ГЗ размеры кристалла составляли: вдоль плоскости границы (ось Ox) – $80a$; вдоль оси разориентации (ось Oy) – $20a$; в направлении перпендикулярном плоскости границы (ось Oz) – $40a$, где a – параметр кристаллической решетки. Граничные условия для плоскостей xOy и yOz жесткие, а для xOz – периодические.

После построения границы проводилась процедура изменения количества атомов, которая заключалась во введении в область ГЗ дополнительных атомов и вакансий. При построении границ из геометрических соображений невозможно предсказать, в какой из узлов двух сопрягающихся решеток необходимо ввести вакансию, а в какую область внести дополнительный атом. Кроме того, невозможно предсказать и необходимое количество таких элементов. Чтобы определить это, необходимо проводить вычисление энергии. Как будет показано ниже, при определении стабильной структуры вид потенциала слабо влияет на атомные конфигурации вблизи плоскости ГЗ.

Этапы процедуры введения вакансии и атомов показаны на рис. 2. На первом этапе в исходной структуре определяются области, где атомы находятся на расстоянии больше равновесного. Как видно из рис. 2а каждый структурный элемент содержит такую область. Для заполнения этих областей атомные плоскости одного из сопрягающихся кристаллов необходимо продлить вглубь второго (рис. 2б). Таким образом, часть атомов заполняют “рыхлые” области. Варьируя значения глубины проникновения атомов в соседний кристалл можно определить количество атомов, которое необходимо внести в область ГЗ. На втором

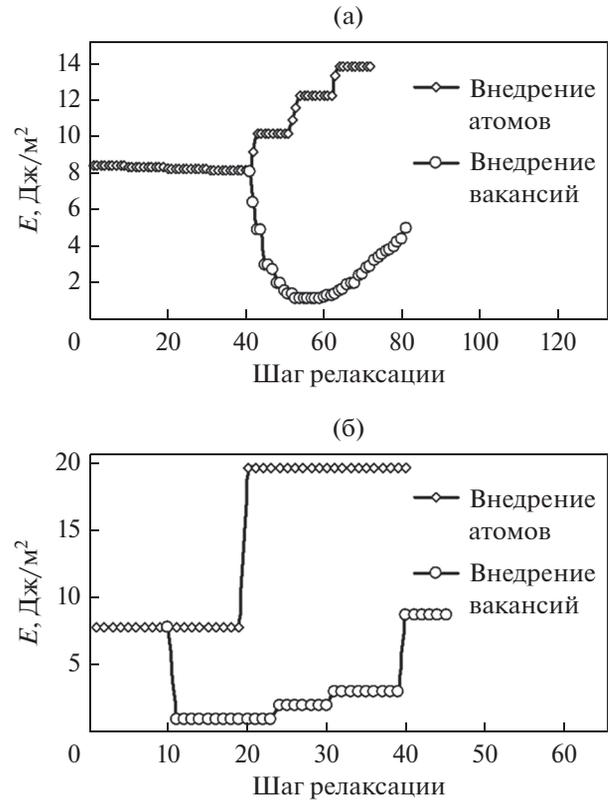


Рис. 3. Изменение зернограничной энергии в процессе построения границы общего (а) и специального (б) типа.

этапе определяются пары атомов, расстояние между которыми меньше некоторого минимального r_{\min} . Величину r_{\min} так же можно варьировать, что эквивалентно варьированию числа внесенных вакансий. На третьем этапе один из сближившихся атомов удаляется из ядра ГЗ (рис. 2в), после чего второй атом смещается в симметричное положение на плоскость границы (рис. 2г), образуя распределенную вакансию [4]. Атомы, заполняющие “рыхлые” области так же смещаются в плоскость ГЗ. Данная процедура получила название вакансионной релаксации границы.

Количество атомов, которое необходимо удалить для стабилизации ГЗ, зависит от кристаллогеометрии границы. В частности, для малоугловых границ количество сближившихся атомов больше, чем для высокоугловых. Области растяжения также становятся более протяженными с уменьшением угла разориентации. На рис. 3 приведены примеры изменения зернограничной энергии в процессе вакансионной релаксации. Кривые имеют два минимума: при различных значениях глубины проникновения r/r_1 , равной 1.3–1.5 и при различных значениях сближения атомов r/r_1 , равной 0.65–0.80. Энергии вычислялись с использованием парного потенциала Морзе

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} (\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2). \quad (1)$$

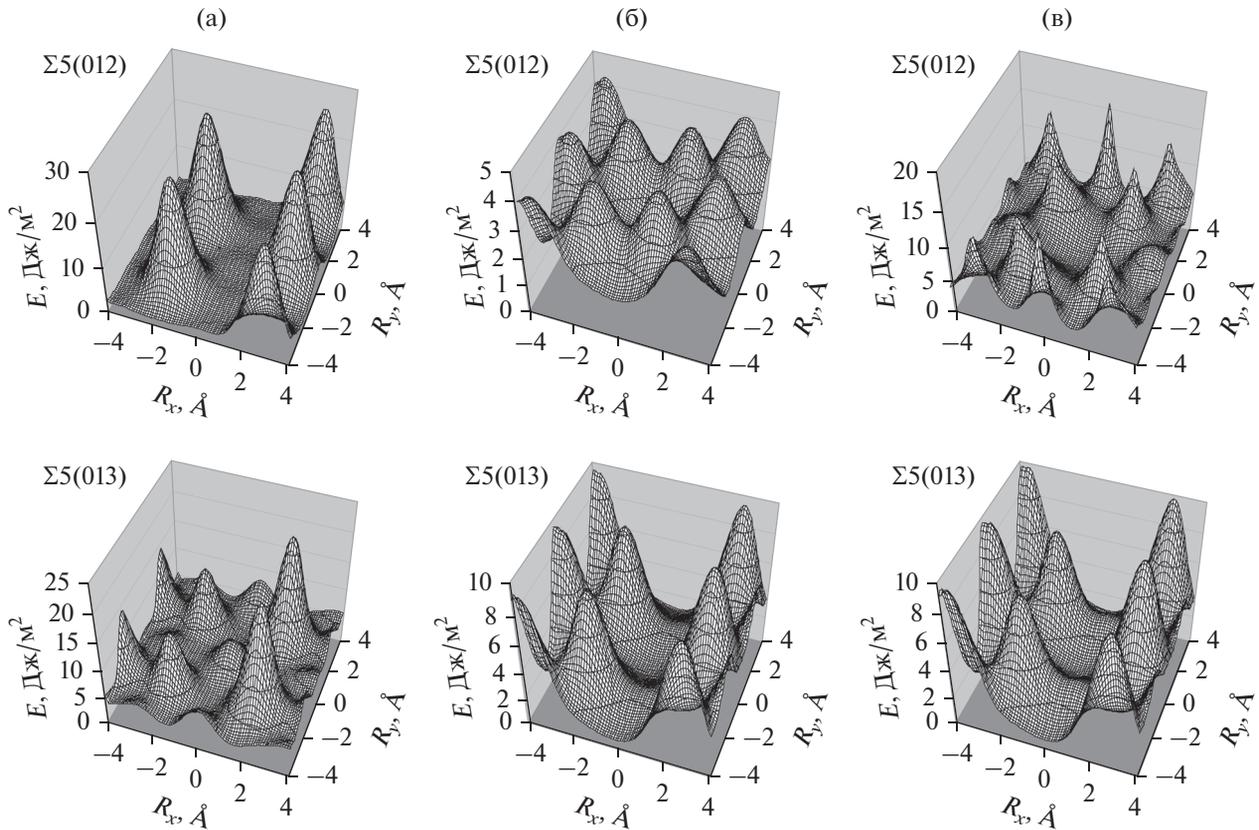


Рис. 4. Трансформация энергетических поверхностей специальных ГЗ $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$ в процессе релаксации: модель РСУ (а); после вакансионной релаксации (б); стабильное состояние ГЗ (в).

Параметры потенциальной функции D , α и β взяты из работы [33] и соответствовали алюминию. Видно, что для ГЗ общего типа кривые имеют гладкий вид (рис. 3а), что согласуется с их атомным строением. В частности, каждая точка соответствует добавлению или удалению всего одного атома из ГЗ. Напротив, для ГЗ специального типа добавление и удаление атомов производится из всех структурных элементов одновременно. Поэтому они имеют ступенчатый вид (рис. 3б).

Процедура введения атомов и вакансий в область ГЗ стабилизирует их, о чем свидетельствуют энергетические поверхности, приведенные на рис. 4. Для того чтобы показать адекватность моделирования необходимо сделать расчет границ, для которых проведено много экспериментальных и теоретических исследований. К таким границам относятся специальные ГЗ $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$. Энергетические γ -поверхности, рассчитанные после построения границ в модели РСУ, изображены на рис. 4а. Построение проводилось относительно сдвигом одного зерна относительно другого на параметр решетки ($a = 4.05 \text{ \AA}$) с шагом 0.1 \AA . Компоненты вектора трансляции направлены вдоль плоскости границы в направлениях перпендикулярном оси разориентации (R_x) и параллельном ей (R_y). Внешний вид по-

верхностей соответствует атомной структуре границ в данной модели. Минимумам соответствуют устойчивые состояния, а седловые точки характеризуют потенциальные барьеры перехода из одного стабильного состояния в другое. Максимумы энергии возникают при сближении атомов в процессе сдвига, расстояние сближения характеризуется высотой пика. Относительному сдвигу $R_x = R_y = 0$ соответствует максимум энергии.

После проведения вакансионной релаксации характер поверхностей существенным образом меняется – бессдвиговому состоянию соответствует минимум потенциальной энергии (рис. 4б). Кроме него на энергетических поверхностях существуют и другие локальные минимумы энергии, соответствующие метастабильным состояниям ГЗ. Значение энергии метастабильных состояний границ выше, чем значение в точке с координатами $R_x = R_y = 0$. Таким образом, проведение процедуры вакансионной релаксации приводит к стабилизации дефекта и затруднению относительного сдвига зерен. Кроме того, абсолютная величина зернограничной энергии значительно ниже, чем энергия стабильного состояния в модели РСУ.

Атомные структуры ГЗ $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$ принято обозначать как набор структурных единиц, имеющих характерную форму “воздушного

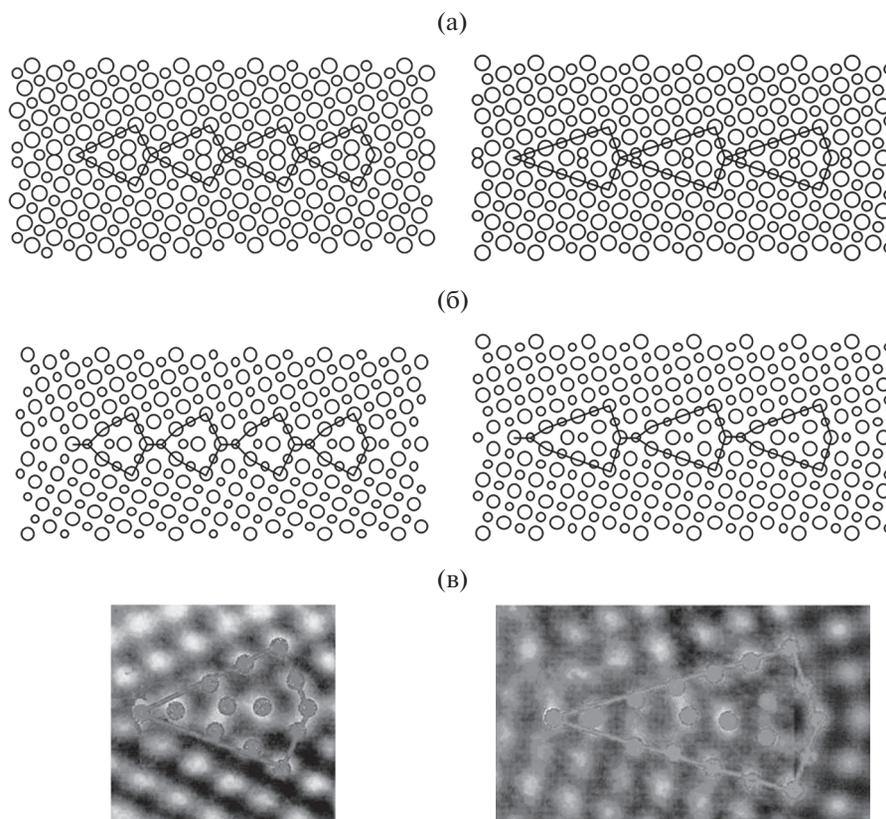


Рис. 5. Структура границ $\Sigma 5(012)$ (слева) и $\Sigma 5(013)$ (справа): в модели РСУ (а); после проведения вакансионной релаксации (б); электронно-микроскопические изображения высокого разрешения [34, 35] (в).

змея”, а их образование можно представить как сопряжение двух монокристаллов по плоскостям (210) или (310). На рис. 5а представлена атомная структура этих ГЗ в модели РСУ, а на рис. 5б — после проведения вакансионной релаксации. Из рисунка видно, что каждая из границ состоит из одинаковых структурных элементов, выделенных сплошной линией.

По сравнению с моделью РСУ структурные элементы стабильной границы содержат по две вакансии, которые внедряются для самых сближенных атомов. Для границы $\Sigma 5(012)$ это расстояние составляет $0.63r_1$, а для $\Sigma 5(013)$ — $0.45r_1$. Атомная структура, полученная в данной модели, хорошо согласуется с электронно-микроскопическими снимками высокого разрешения (рис. 5в).

После проведения вакансионной релаксации энергия остается несколько завышенной. Это связано с тем, что атомы, за исключением тех, которые были помещены в плоскость ГЗ, остаются в узлах кристаллической решетки. Смещение атомов под действием межатомных сил дополнительно понижает энергию ГЗ. Данная процедура называется атомной релаксацией, и проводилась методом молекулярной статистики.

На рис. 6 изображены поля атомных смещений в результате проведения атомной релакса-

ции. Длина черточек показывает величину смещений, увеличенную в пять раз. Видно, что атомы в границе смещаются таким образом, чтобы уменьшить расстояния разведенных атомов и развести сближенные. Процедура атомной релаксации значительно понижает энергию ГЗ. Так для $\Sigma 5(012)$ понижение составило 0.393 Дж/м², а для $\Sigma 5(013)$ — 0.78 Дж/м². Заметно, что энергия границы $\Sigma 5(012)$ релаксирует с большим уменьшением энергии и смещение ее атомов более значительно, чем ГЗ $\Sigma 5(013)$.

Форма γ -поверхности после проведения атомной релаксации (см. рис. 4в) по сравнению с поверхностью после проведения только вакансионной релаксации (см. рис. 4б) принципиально не меняется. Главное отличие состоит в понижении энергии стабильного состояния и увеличении высоты энергетических пиков.

Таким образом, для построения наклонной границы зерен в нашей структурно-вакансионной модели необходимо: построить ГЗ в модели РСУ; ввести дополнительные атомы туда, где расстояние между соседними атомами $r > 1.4r_1$; атомы, сближившиеся на расстояние $r < 0.7r_1$, заменить одним атомом в плоскости ГЗ; стабилизировать структуру, смещая атомы под действием межатомных сил.

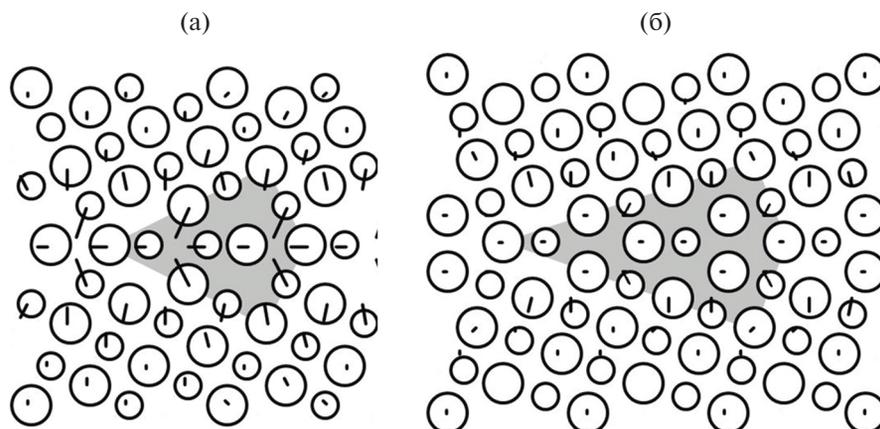


Рис. 6. Поля атомных смещений при проведении атомной релаксации ГЗ: $\Sigma 5(012)$ (а); $\Sigma 5(013)$ (б).

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОТЕНЦИАЛА

Чувствительность модели к виду потенциала существенно снижает ее ценность и ставит под сомнение ее адекватность. Поэтому необходимо провести расчеты, используя для описания межатомного взаимодействия разные потенциалы. На ранних этапах моделирования для описания взаимодействия атомов использовались исключительно парные потенциалы. Это было обусловлено их относительной простотой и недостаточной мощностью вычислительной техники. Например, для металлических систем наиболее часто использовались короткодействующие потенциалы Ленарда–Джонсон, Борна–Майера и Морзе. Увеличение мощности компьютеров позволило использовать для моделирования более сложные многочастичные потенциалы. Металлические связи возникают в результате коллективного использования электронов и, следовательно, требуется учет эффектов многочастичного взаимодействия. Существует два основных способа учета многочастичной составляющей. Первый заключается в добавлении слагаемого в виде функционала электронной плотности атома к слагаемому, описывающему парное взаимодействие. Данные потенциалы, известны как потенциалы в модели “погруженного атома” [36, 37], потенциалы “склеивающих” моделей [38, 39], Финиса–Синклера [40] и его дальнедействующих модификаций [41, 42]. Второй подход состоит в переходе от парных к кластерным потенциалам при подключении взаимодействий более высокого порядка – трех или четырехчастичного, что привело к возникновению межкластерного потенциала Меррелла–Моттрама [43, 44]. Однако вопрос о том, возможно ли использование парных потенциалов для расчетов, остается открытым. Существует большое количество расчетов для металлов с их использованием, результаты которых адекватно описывают структуру и различные физические свойства. В

частности, структура границ зерен практически не зависит от выбора потенциала [45–47].

Для проверки влияния вида потенциала на разработанную модель, было проведено сравнение результатов моделирования специальной ГЗ $\Sigma 5(013)$ с использованием парного потенциала Морзе (1) и многочастичного потенциала Клери–Розато, состоящего из парного потенциала Борна–Майера

$$U_R^i = \sum_j A \exp^{-p(r_{ij}/r_1-1)}, \quad (2)$$

описывающего отталкивание, и многочастичного слагаемого

$$U_B^i = -\sqrt{\sum_j \xi^2 \exp^{-2q(r_{ij}/r_1-1)}}, \quad (3)$$

описывающего притяжение атомов. Константы A , p , q , ξ взяты из [48] и так же соответствовали алюминию.

На рис. 7а изображены зависимости потенциальной функции от расстояния между атомами. Стрелками с цифрами обозначены положения координационных сфер в ГЦК-решетке алюминия. Из рисунка видно, что глубина потенциальной ямы, соответствующая потенциалу Клери–Розато почти в пять раз превышает аналогичное значение для потенциала Морзе. Кроме того минимум данного потенциала соответствует значению 2.3 \AA , что меньше расстояния первой координационной сферы для алюминия ($r_1 = 2.86 \text{ \AA}$). Минимум потенциала Морзе в точности совпадает со значением r_1 . На рис. 7б изображена зависимость потенциальной энергии атома в идеальном кристалле от радиуса обрезания потенциала. Данные зависимости показывают, что для корректного сравнения результатов моделирования потенциалами Морзе и Клери–Розато необходимо учитывать взаимодействие в трех координационных сфе-

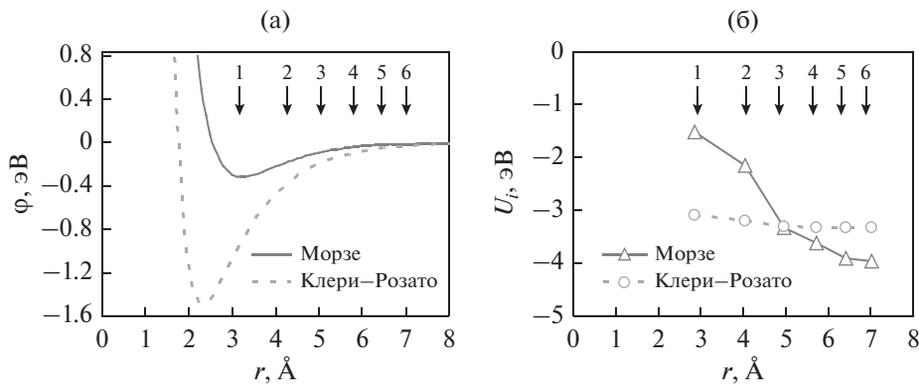


Рис. 7. Потенциалы взаимодействия (а) и потенциальная энергия атома в идеальном кристалле (б).

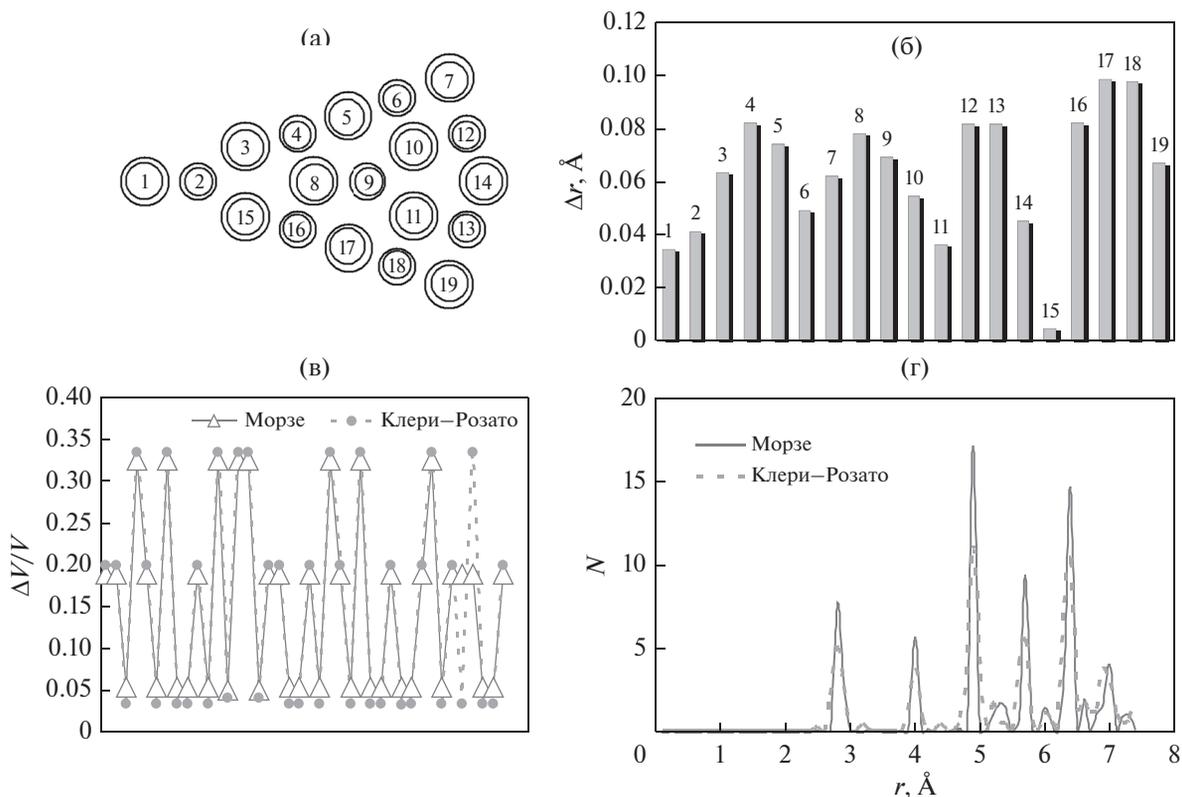


Рис. 8. Структурная единица ГЗ $\Sigma 5(013)$: расчетная (а); расстояния между позициями атомов, полученными при использовании разных потенциалов (б); распределение избыточного объема (в) и функция радиального распределения атомов (г).

рах, т. к. энергия имеет близкие значения именно при таком радиусе обрезания потенциалов.

Как видно из рис. 5а на один период повторения границы $\Sigma 5(013)$ в ГЦК-металлах приходится по две пары сблизившихся атомов. Расстояние между ними составляет $0.316a$ и $0.632a$, тогда как равновесное значение составляет $r_1 = 0.707a$. В процессе вакансионной релаксации стабилизация структуры наступает тогда, когда удаляется один из первой пары сблизившихся атомов. Удаление из структуры еще одного атома приводит к повышению энер-

гии. При этом энергия границы в модели РСУ оказалась равной 7.834 и 14.861 Дж/м², а после проведения вакансионной релаксации 0.916 и 0.580 Дж/м² при расчете парным и многочастичным потенциалом соответственно. В результате в обоих случаях получается структура, изображенная на рис. 5б. Проведение атомной релаксации приводит к изменению энергии с окончательными значениями 0.738 и 0.501 Дж/м². Для полной стабилизации структуры необходимо примерно одинаковое количество шагов. Экспериментальные значения

энергии ГЗ для алюминия составляют порядка 0.60 Дж/м^2 [49], т.е. энергия, полученная с применением парного потенциала, является завышенной, а многочастичного – заниженной. Интересен тот факт, что в модели РСУ многочастичный потенциал дает вдвое большую энергию, чем парный. С другой стороны после введения вакансий уже энергия ГЗ с парным потенциалом выше, чем с многочастичным. И, наконец, при проведении атомной релаксации убыль энергии с использованием парного потенциала почти вдвое больше многочастичного.

Хотя общий вид структуры ГЗ, полученной с помощью разных потенциалов в целом совпадает, все же позиции атомов отличаются. На рис. 8а цифрами обозначены атомы в пределах структурной единицы, а кружками разного размера позиции атомов при расчетах разными потенциалами: большие – потенциал Морзе, маленькие – потенциал Клери–Розато. На рис. 8б приведены значения расстояний между позициями атомов, полученными при использовании разных потенциалов. Видно, что эти значения не превышают 0.1 \AA , что для алюминия составляет порядка 2.5% от значения параметра кристаллической решетки.

Границы зерен, как и любой дефект, обладает избыточным объемом. Распределение избыточного объема вдоль плоскости границы может характеризовать ее структурные особенности. На рис. 8в приведены значения избыточного объема границы после проведения всех этапов релаксации. Как видно из рисунка при моделировании с использованием разных потенциалов распределение избыточного объема ГЗ практически полностью совпадает. Еще один параметр, характеризующий структуру границы, это функция радиального распределения атомов (ФРР). Данная функция показывает степень кристалличности структуры ГЗ. На рис. 8г изображена ФРР, рассчитанная для исследованной границы. В целом профили данной функции, полученные с применением парного (сплошная линия) и многочастичного (прерывистая линия) потенциалов, совпадают. Однако использование парного потенциала показывает большую степень кристалличности, что выражается в более острых пиках, соответствующих точным значениям координационных сфер.

Таким образом, проведенное сравнение результатов моделирования при использовании парных и многочастичных потенциалов показывает, что парные потенциалы дают качественно такие же результаты, как и многочастичные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана структурно-вакансионная модель границ зерен наклона. Модель опирается на геометрическую модель РСУ, вакансионную и атомную релаксации. Проведен анализ различных способов поиска стабильных состояний границы –

вакансионная релаксация энергетически более выгодна, чем сдвиговая. Полученные структуры границ совпадают с электронно-микроскопическими снимками высокого разрешения.

Проведено исследование влияния вида потенциала на результаты моделирования структуры ГЗ в разработанной модели. Показано, что при использовании парного и многочастичного потенциалов структура границ совпадает с высокой точностью. Энергия, рассчитанная с использованием парного потенциала Морзе, завышена относительно экспериментального значения, а энергия, рассчитанная с использованием потенциала Клери–Розато, напротив – занижена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kronberg M.L., Wilson F.N.* Structure of high angle grain boundaries. // *Trans. AIME.* 1949. V. 185. P. 506–508.
2. *Горбунов В.В., Даринский Б.М.* Испускание вакансий межкристаллитной границей // *ФТТ.* 1992. Т. 34. Вып. 4. С. 1059–1063.
3. *Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Грахов Е.Л.* Межзеренные границы наклона $\Sigma = 5$ в сплаве Ni_3Fe // *ФММ.* 1998. Т. 85. № 5. С. 43–50.
4. *Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Векман А.В.* Компьютерное моделирование внутренних поверхностей раздела в металлах и сплавах // *Изв. ВУЗов. Физика.* 2010. Т. 53. № 3–2. С. 82–87.
5. *Tschopp M.A., McDowell D.L.* Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminum // *Phil. Mag.* 2007. V.87. № 25. P.3871–3892.
6. *Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В.* Анализ дефектов кристаллического строения симметричной границы наклона // *ФТТ.* 1975. Т.17. № 6. С. 1662–1670.
7. *Рыбин В.В., Перевезенцев В.Н.* Общая теория зернограницных сдвигов // *ФТТ.* 1975. Т.17. № 11. С. 3188–3193.
8. *Bollmann W.* Crystal defects and crystalline interfaces. Berlin: Springer Verlag, 1970. 368 p.
9. *Bishop G.H., Chalmers B.* A coincidence – Ledge – Dislocation description of grain boundaries // *Scripta Metall.* 1968. V. 2. № 2. P. 133–139.
10. *Фионова Л.К.* Обычные границы зерен // *ФММ.* 1992. № 4. С. 8–13.
11. *Hasson G., Boos J.Y., Herbeuval J., Biscondi M., Goux E.C.* Theoretical and experimental determination of grain boundary structures and energies: correlation with various experimental results // *Surf. Sci.* 1972. V. 31. № 1. P. 115–137.
12. *Ashby M.F., Spaepen F., Williams S.* The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra // *Acta Metall.* 1978. V. 26. № 11. P. 1647–1664.
13. *Pond R.C., Smith D.A., Vitek V.* Computer simulation of $\langle 110 \rangle$ tilt boundaries: Structure and symmetry // *Acta Metall.* 1979. V. 27. № 2. P. 235–241.
14. *Bernal J.D.* The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1964. V. 280. № 1382. P. 299–322.
15. *Vitek V.* Intrinsic stacking faults in body-centered cubic crystals // *Phil. Mag.* 1968. V. 18. № 154. P. 773–786.

16. *Smith D.A., Vitek V.V., Pond R.C.* Computer simulation of symmetrical high angle boundaries in aluminium // *Acta Metall.* 1977. V. 25. № 5. P. 475–483.
17. *Weins M.J., Gleiter H., Chalmers B.* Computer calculations of the structure and energy of high-angle grain boundaries // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 7. P. 2636–2645.
18. *Bristowe P.D., Crocker A.G.* A computer simulation study of the structures of twin boundaries in body-centered cubic crystals // *Phil. Mag.* 1975. V. 3. № 5. P. 503–517.
19. *Tarnow E., Bristowe P.D., Joannopoulos J.P., Payne M.C.* Predicting the structure and energy of a grain boundary in germanium // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1989. V. 1. № 2. P. 327–333.
20. *Guyot P., Simon J.P.* Symmetrical high angle tilt boundary energy calculation in aluminium and lithium // *Phys. Status Solidi A.* 1976. V. 38. № 1. P. 207–216.
21. *Глейтер Г., Чалмерс Б.* Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 375 с.
22. *Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В.* Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 154 с.
23. *Кайбышев О.А., Валиев Р.З.* Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 231 с.
24. *Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К.* Границы зерен в чистых металлах. М.: Наука, 1987. 158 с.
25. *Wolf D.* Effect of interatomic potential on the calculated energy and structure of high-angle coincident site grain boundaries – I. (100) twist boundaries in aluminum // *Acta Metall.* 1984. V. 32. № 2. P. 242–258.
26. *Wolf D.* Structure–energy correlation for grain boundaries in fcc metals – I. Boundaries on the (111) and (100) planes // *Acta Metall.* 1989. V. 37. № 7. P. 1983–1993.
27. *Wolf D.* Structure–energy correlation for grain boundaries in fcc metals – II. Boundaries on the (110) and (113) planes // *Acta Metall.* 1989. V. 37. № 10. P. 2823–2833.
28. *Rittner J.D., Seidman D.N.* (110) symmetric tilt grain boundary structures in fcc metals with low stacking-fault 28. energies // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 10. P. 6999–7015.
29. *Braithwaite J.S., Rez P.* Grain boundary impurities in iron // *Acta Mater.* 2005. V. 53. № 9. P. 2715–2726.
30. *Липницкий А.Г., Иванов А.В., Колобов Ю.П.* Исследование зернограничных напряжений в меди методом молекулярной статики // *ФММ.* 2006. Т. 101. № 3. С. 330–336.
31. *Tschopp M.A., McDowell D.L.* Structures and energies of $\Sigma 3$ asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. № 22. P. 147–173.
32. *Matsumoto R., Riku M., Taketomi S., Miyazaki N.* Hydrogen-Grain Boundary Interaction in Fe, Fe–C, and Fe–N Systems // *Prog. Nucl. Sci. Tech.* 2011. V. 2. P. 9–15.
33. *Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д.* Атомная структура антифазной границы и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$ // *ФММ.* 1984. Т. 58. № 2. С. 336–343.
34. *Krakow W.* Structural multiplicity observed at a $\Sigma 5/[001]$ 53.1° tilt boundary in gold // *Phil. Mag. A.* 1991. V. 63. № 2. P. 233–240.
35. *Cosandey F., Chan S.-W., Stadelmann P.* HREM studies of [001] tilt grain boundaries in gold // *Colloque De Physique. Colloque Cl.* 1990. V. 51. № 1. P. 109–113.
36. *Daw M.S., Baskes M.I.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. № 12. P. 6443–6453.
37. *Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I.* The embedded-atom method: a review of theory and applications // *Mater. Sci. Rep.* 1993. V. 9. № 7–8. P. 251–310.
38. *Ercolessi F., Tosatti E., Parrinello M.* Au (100) surface reconstruction // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. № 6. P. 719–722.
39. *Ercolessi F., Parrinello M., Tosatti E.* Simulation of gold in the glue model // *Phil. Mag.* 1988. V. 58. № 1. P. 213–226.
40. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* A simple empirical N-body potential for transition metals // *Phil. Mag. A.* 1984. V. 50. № 1. P. 45–55.
41. *Sutton A.P., Chen J.* Long-range Finnis-Sinclair potentials // *Phil. Mag. Lett.* 1990. V. № 3. P. 139–146.
42. *Rafii-Tabar H., Sulton A.P.* Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys // *Phil. Mag. Lett.* 1991. V. 63. № 4. P. 217–224.
43. *Eggen B.R., Johnston R.L., Li S., Murrell J.N.* Potential energy functions for atomic solids. IV. Reproducing the properties of more than one solid phase // *Mol. Phys.* 1992. V. 76. № 3. P. 619–633.
44. *Cox H., Johnston R.L., Murrell J.N.* Empirical potentials for modelling solid, surfaces and clusters // *J. Solid. State Chem.* 1999. V. 145. № 2. P. 517–540.
45. *Wolf D.* Correlation between the energy and structure of grain boundaries in bcc metals. 1. Symmetrical boundaries on the (110) and (100) planes // *Phil. Mag. B.* 1989. V. 59. № 6. P. 667–680.
46. *De Hosson J.Th.M., Vitek V.* Atomic structure of (111) twist grain boundaries in f.c.c metals // *Phil. Mag. A.* 1990. V. 61. № 2. P. 305–327.
47. *Takata N., Ikeda K., Nakashima H., Abe H.* Grain Boundary Energy and Atomic Structure of Symmetric Tilt Boundaries in Copper // *J. Japan Inct. Metals.* 2004. V. 68. № 4. P. 240–246.
48. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 1. P. 22–33.
49. *Хурт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.