

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71.54:539.89

### ОБРАЗОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ И НАНОФАСЕТИРОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В Al

© 2022 г. Л. Е. Карькина<sup>а</sup>, \*, И. Н. Карькин<sup>а</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принята к публикации 18.08.2022 г.

Методами атомистического моделирования исследовано образование сегрегаций Mg и Ni на асимметричных специальных границах зерен  $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$  и  $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$  в Al. Показано, что образование сегрегаций может существенно модифицировать структуру асимметричных границ зерен (ГЗ). Хотя сегрегация Mg сопровождается локальными искажениями ГЗ, ее плоскость мало отклоняется от исходного положения. В то же время сегрегация Ni приводит к нанофасетированию ГЗ. Обсуждаются роль особенностей химической связи в инициированной сегрегациями реконструкции ГЗ.

*Ключевые слова:* границы зерен, сегрегации, атомистическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323022600952

#### ВВЕДЕНИЕ

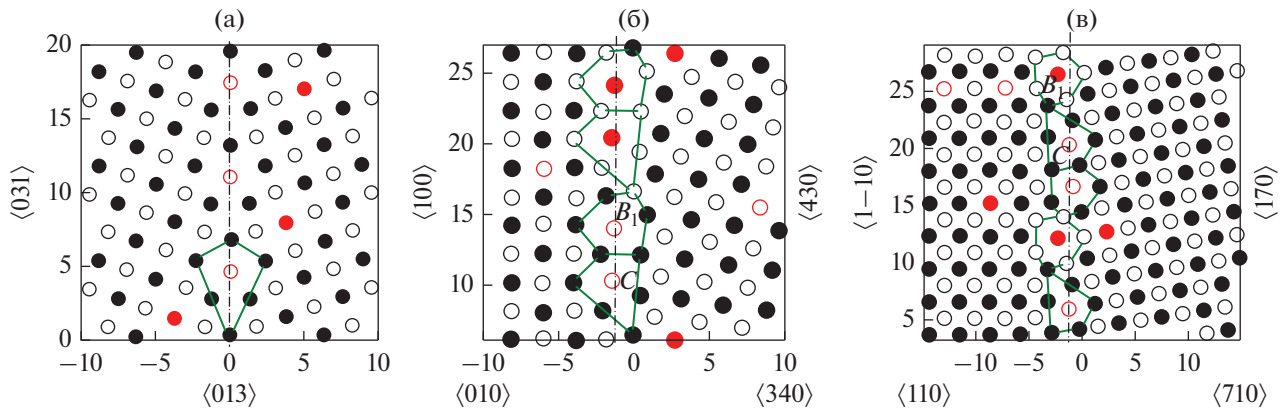
Границы зерен (ГЗ) оказывают существенное влияние на физические и механические свойства поликристаллических материалов. Структура ГЗ и их влияние на прочностные характеристики сплавов, образование сегрегаций, фазовые превращения интенсивно изучались в последние десятилетия как экспериментально, так и теоретически, с привлечением методов моделирования различного масштабного уровня [1–6]. При этом основное внимание уделялось исследованию специальных симметричных ГЗ, разделяющих два зерна по плоскости с низкими индексами Миллера. В то же время свойства ГЗ общего типа или границ, отклоняющихся от специальных симметричных ГЗ, остаются мало изученными.

Так в системах, для которых свободная энергия границы зависит от ее ориентации, ГЗ часто приобретают фасетированную форму [2, 5, 7–9], что может существенно влиять на прочностные свойства поликристаллических материалов. В общем случае изначально плоской границе может быть выгодно диссоциировать в фасетированную морфологию, увеличивая общую площадь ГЗ за счет образования граней с меньшей поверхностной энергией. Хотя термодинамические причины морфологической эволюции ГЗ хорошо известны [7, 10], влияние дефектов, таких как дислокации или примесные атомы на изменение структуры ГЗ изучено недостаточно. Как было показано в [11], фасетирование  $\{310\}/\{210\}$  асимметричной

ГЗ  $\Sigma 5$  в ОЦК-Fe сопровождается образованием зернограницных дислокаций, необходимых для аккомодации малого отклонения от точного ориентационного соотношения, соответствующего ГЗ  $\Sigma 5$ . Недавно было установлено [12–14], что нано-фасетирование асимметричной ГЗ может быть инициировано образованием сегрегаций легирующих элементов. Так, склонность Al к обогащению фасеток  $\{210\}$ , в большей степени чем  $\{310\}$  определяет геометрию фасетирования асимметричной ГЗ  $\Sigma 5$  в Cu [11, 13]. Это наблюдение показывает, что решеточные дефекты должны играть существенную роль в процессах фасетирования ГЗ.

Следует отметить, что перестройка ГЗ при образовании сегрегаций активно обсуждается в последние годы в связи с формированием так называемых комплексонов [6, 15, 16] – особого структурного состояния на ГЗ. Более того, как показано в [15], даже образование тонких (однослойных) сегрегаций может приводить к значительной реконструкции ГЗ. При этом изменение структуры ГЗ зависит от особенностей химической связи между атомами легирующего элемента и матрицы.

С целью выяснить влияние особенностей межатомного взаимодействия на формирование сегрегаций и образование фасетированных ГЗ в настоящей работе методами атомистического моделирования исследованы сплавы Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni, содержащие специальные асимметричные ГЗ



**Рис. 1.** Сегрегации Mg на симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  (а) и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle / \Sigma 5 \{001\}\langle 001 \rangle$  (б) и  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle / \Sigma 5 \{001\}\langle 001 \rangle$  (в). Здесь и на других рисунках открытые и заштрихованные кружки соответствуют атомам в соседних  $\{001\}$  плоскостях. Красным обозначены атомы примеси. Зеленым цветом выделены структурные элементы. Вертикальная штриховая линия соответствует стартовому положению ГЗ (до проведения процедуры МД + МК).

$\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$ . Мы демонстрируем, что сегрегации Ni приводят к существенной реконструкции границ зерен, которая сопровождается фасетированием в случае асимметричных ГЗ. В то же время сегрегации Mg вызывают только локальные искажения решетки, сохраняя структуру асимметричной ГЗ в Al.

#### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как и в предыдущих работах [17–19], моделирование структуры ГЗ проводили с использованием комбинированного МД + МК подхода [18], сочетающего релаксацию кристаллита методом молекулярной динамики (МД) и обмен атомов, реализованный в схеме Монте-Карло (МК). Как и в [19], мы использовали схему МД + МК, которая на каждом шаге МК дополнительно включала МД релаксацию с атомом легирующего элемента в новой пробной позиции, и вероятность атомного скачка определялась, учитывая изменение энергии при релаксации.

Для расчетов использовался пакет LAMMPS [20] и многочастичные EAM межатомные потенциалы; для сплава Al–Mg – EAM/FS потенциал [21], а для сплава Al–Ni – EAM/alloy потенциал [22]. Модельный кристаллит сплавов ГЦК Al–Mg или Al–Ni содержал два зерна, разделенные специальной асимметричной границей  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$  (ось наклона  $\langle 001 \rangle$ ), расположенной в его центре. Обе границы сконструированы из двух типов плоскостей, параллельных оси наклона: низкоиндексные плотно упакованные в ГЦК-решетке плоскости  $\{100\}$  и  $\{110\}$  с одной стороны ГЗ; и высокоиндексные плоскости  $\{340\}$  и  $\{710\}$  с другой стороны. Размер зерен вдоль направления  $OX$ , перпендикулярного плоскости ГЗ составлял  $\sim 20$  нм. В двух взаимно перпендикулярных направлениях  $OY$  и  $OZ$  в плоскости ГЗ ис-

пользовали периодические граничные условия. Размер кристаллита вдоль этих направлений был кратен трансляции вдоль выбранного кристаллографического направления ( $6a$ ,  $5a$  и  $5\sqrt{2}a$  вдоль направлений  $\langle 001 \rangle$  – ось  $OZ$ ,  $\langle 430 \rangle$  или  $\langle 170 \rangle$  – ось  $OY$ ,  $a$  – параметр решетки). Число атомов в кристаллите было около  $8 \times 10^4$ . МД + МК моделирование проводилось при температуре 450 К, что обеспечивало достаточно быстрое формирование сегрегаций и позволяло избежать существенного влияния на них термических флуктуаций.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед началом МД + МК моделирования в кристаллите Al, содержащем релаксированную ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$ , часть атомов Al, в соответствии с выбранной концентрацией, случайно замещались атомами Mg или Ni. Полученная после  $10^6$  МД + МК шагов структура симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$ ,  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$  в сплавах Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni показана на рис. 1 и 2 соответственно.

На рис. 1а и 2а для сравнения приведена исследованная ранее [17] структура симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$ . Для этой ГЗ в сплаве Al–3 ат. % Mg атомы Mg занимают энергетически выгодные позиции в центре структурных единиц  $C$ , которые определяют ее локальную атомную конфигурацию. В то же время, в сплаве Al–3 ат. % Ni происходит структурная реконструкция ГЗ; положение ГЗ смещается и изменяется форма ее структурного элемента  $C \rightarrow C_1$  (рис. 2а); при этом граница перестает быть плоской. Как обсуждалось в [17, 23], различие в образовании сегрегаций атомами Mg от атомов переходных металлов (Ti, Zn, Ni) обусловлено особенностями химической свя-

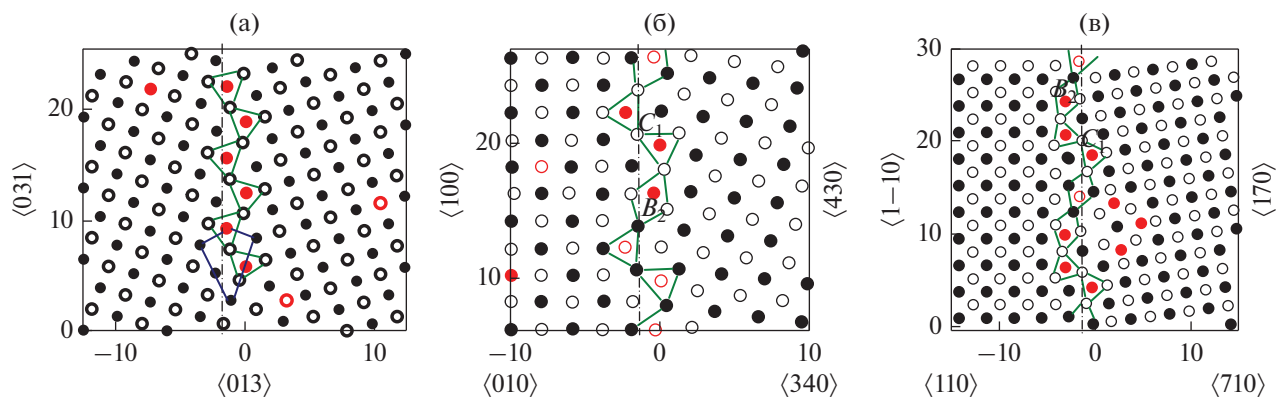


Рис. 2. Сегрегации Ni на симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  (а) и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\langle 340 \rangle \langle 001 \rangle$  (б) и  $\Sigma 5 \{110\}/\langle 710 \rangle \langle 001 \rangle$  (в).

зи между легирующим элементом и атомом матрицы. Так если в случае Mg взаимодействие легирующего элемента с ГЗ имеет в основном деформационный характер, то в случае Ni существенную роль играет образование направленных (квазиковалентных) связей.

Структура рассматриваемых асимметричных ГЗ в сплавах Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni после завершения МД + МК моделирования показана на рис. 1б, 1в и 2б, 2в соответственно. Штриховой линией отмечено стартовое положение ГЗ до проведения процедуры МД + МК. В обоих случаях геометрия границ может быть описана на языке искаженных структурных единиц B и C, характерных для симметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{210\}$  и  $\Sigma 5 \{310\}$ , а атомы легирующего элемента располагаются в центре структурных единиц.

В сплаве Al–3 ат. % Mg сегрегация Mg на ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\langle 340 \rangle \langle 001 \rangle$  сопровождается формированием чередующихся структурных единиц  $B_1$ , C, каждая из которых смещена на  $1/2\langle 001 \rangle$  вдоль оси наклона (рис. 1б). Для ГЗ  $\Sigma 5 \{110\}/\langle 710 \rangle \langle 001 \rangle$  структурные единицы  $B_1$ , C чередуются в последовательности C,  $B_1$ ,  $B_1$  (рис. 1в). В обоих случаях граница мало отклоняется от плоской, а после завершения МД + МК релаксации и реконструкции ГЗ образуется близкий к одноатомному слой атомов Mg.

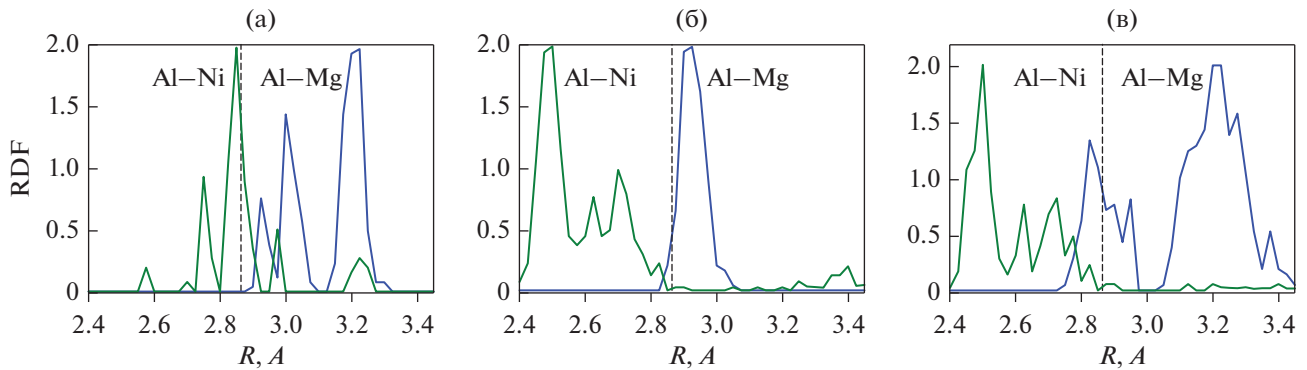
В сплаве Al–ат. % Ni перестройка асимметричной ГЗ при образовании сегрегаций происходит по-другому, и образуются структурные единицы ромбической формы (структурный элемент  $B_2$  на рис. 2б, в), которые не наблюдались для симметричных границ [17]. Для ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\langle 340 \rangle \langle 001 \rangle$  чередование структурных единиц происходит в последовательности  $B_2$ ,  $C_1$ ,  $C_1$  (рис. 2б), а в случае ГЗ  $\Sigma 5 \{110\}/\langle 710 \rangle \langle 001 \rangle$  – в последовательности  $B_2$ ,  $B_2$ ,  $C_1$ ,  $C_1$  (рис. 2в). В результате, после завершения МД + МК релаксации ГЗ приобретает ступенчатую форму и состоит из нано-фасеток.

Следует отметить, что показанное на рис. 2б, в фасетирование асимметричной ГЗ  $\Sigma 5$  в целом подобно тому, которое наблюдалось ранее в [12–14], но имеет качественные отличия. Во-первых, плоскости залегания фасеток отклоняются от низкоэнергетических плоскостей  $\{120\}$ ,  $\{310\}$ , обеспечивающих симметричное сопряжение зерен. Во-вторых, на рассматриваемой в [12] ГЗ образование фасеток наблюдалось и в отсутствие сегрегаций, а обогащение ГЗ легирующим элементом приводило к увеличению доли  $\{120\}$  сегментов.

Кроме того, из сравнения рис. 1 и 2 видно, что реконструкция ГЗ существенно зависит от особенностей химической связи между легирующим элементом и матрицей. Этот вывод согласуется с результатами [13], где было показано, что локальный химический состав строго коррелирует с особенностями фасетирования ГЗ.

Чтобы охарактеризовать структурные особенности перестройки ГЗ при образовании сегрегаций Mg или Ni, мы рассчитали радиальную функцию распределения (RDF) атомов Al около атома легирующего элемента для симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  и двух типов рассматриваемых асимметричных ГЗ (рис. 3). Как видно из представленных результатов, в случае симметричной границы сегрегации Ni почти не меняют расстояние до первых соседей (положение основного пика RDF почти совпадает с расстоянием до ближайших соседей в ГЦК решетке Al). В то же время сегрегации Mg приводят к значительному увеличению расстояния до ближайших соседей.

Однако для асимметричных границ картина существенно изменяется. В случае сегрегации Ni основной пик RDF смещается влево, что соответствует сокращению Ni–Al расстояний между ближайшими соседями (рис. 3б, 3в). В то же время при образовании сегрегаций Mg, расстояния Mg–Al до ближайших соседей увеличиваются;



**Рис. 3.** Радиальная функция распределения атомов Al вблизи атомов легирующего элемента для (а) симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$  (б) и  $\Sigma 5 \{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$  (в). Пунктирная линия – расстояние до ближайших соседей в ЦК решетке Al.

это особенно выражено в случае специальной асимметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ . В результате, можно заключить, что сегрегации Ni на асимметричных ГЗ приводят к локальному сжатию решетки, в то время как сегрегации Mg – наоборот, к ее расширению. Можно отметить, что в пределах длины трансляции вдоль ГЗ каждый из атомов на ширине границы имеет индивидуальное химическое окружение и, соответственно, условия для релаксации при образовании равновесной структуры. Это приводит к изменению межплоскостных расстояний и наличию, кроме основного, нескольких пиков на кривой зависимости  $RDF(R)$ . Заметим, что ионный радиус как Mg, так и Ni превосходит ионный радиус Al, но лишь в случае Mg деформационный вклад во взаимодействие с атомами матрицы и ГЗ является доминирующим [23].

Чтобы проиллюстрировать роль особенностей взаимодействия в образовании сегрегации на ГЗ мы рассчитали изменение энергии при перемещении атомов Mg или Ni из объема зерна в заданное положение в окрестности фрагмента ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}/\{340\}$ . Результаты приведены на рис. 4б, 4в, а для сравнения на рис. 4а показано распределение локальных деформаций, определяемых через изменение длин связей в решетке (см. пояснение в [23]).

Как видно из рис. 4б, атомам Mg энергетически выгодно располагаться в позициях вблизи центров структурных единиц, где наблюдаются наибольшие деформации (рис. 4а). В то же время распределение энергий в случае Ni не следует такой закономерности (рис. 4в); наиболее энергетически выгодные положения находятся вблизи узлов структурных единиц, где деформации минимальны. Как отмечалось выше, взаимодействие Ni с атомами матрицы носит квази-ковалентный характер, так что локальная атомная координация (число соседей) играет более существенную роль, чем плотность упаковки. Эта особенность приводит к деформации структурных единиц и рекон-

струкции ГЗ. Заметим, что хотя используемые при моделировании ЕАМ межатомные потенциалы не учитывают квази-ковалентный характер связи, они позволяют правильно воспроизвести особенности взаимодействия в рассматриваемых сплавах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование сегрегаций в сплавах Al с Mg или Ni, содержащих специальные асимметричные границы зерен, исследовано методами атомистического моделирования. Использование комбинированного МД + МК подхода, сочетающего релаксацию кристаллита методом молекулярной динамики и диффузионный обмен атомов в схеме Монте-Карло, позволило последовательно описать сложный процесс образования сегрегаций на асимметричных ГЗ, сопровождающийся перестройкой их структуры. При этом характер перестройки ГЗ существенно зависит от особенностей химического взаимодействия между атомом легирующего элемента и атомами матрицы.

Мы нашли, что в сплаве Al–Mg, в котором взаимодействие атомов Mg с ГЗ контролируется деформационным механизмом, образование сегрегаций сопровождается локальными искажениями и образованием структурных элементов, характерных для симметричных ГЗ  $\Sigma 5$ ; при этом плоскость ГЗ мало отклоняется от исходного положения.

В то же время в сплаве Al–Ni, в котором взаимодействие Ni с атомами матрицы носит квази-ковалентный характер, локальная атомная координация играет более существенную роль, чем плотность упаковки. Эта особенность приводит к деформации структурных единиц и существенной реконструкции ГЗ. В результате происходит нано-фасетирование специальных асимметричных ГЗ, подобно тому, как это наблюдалось в [11–14]. Таким образом, можно заключить, что факторами, определяющими развитие процесса фасетирова-

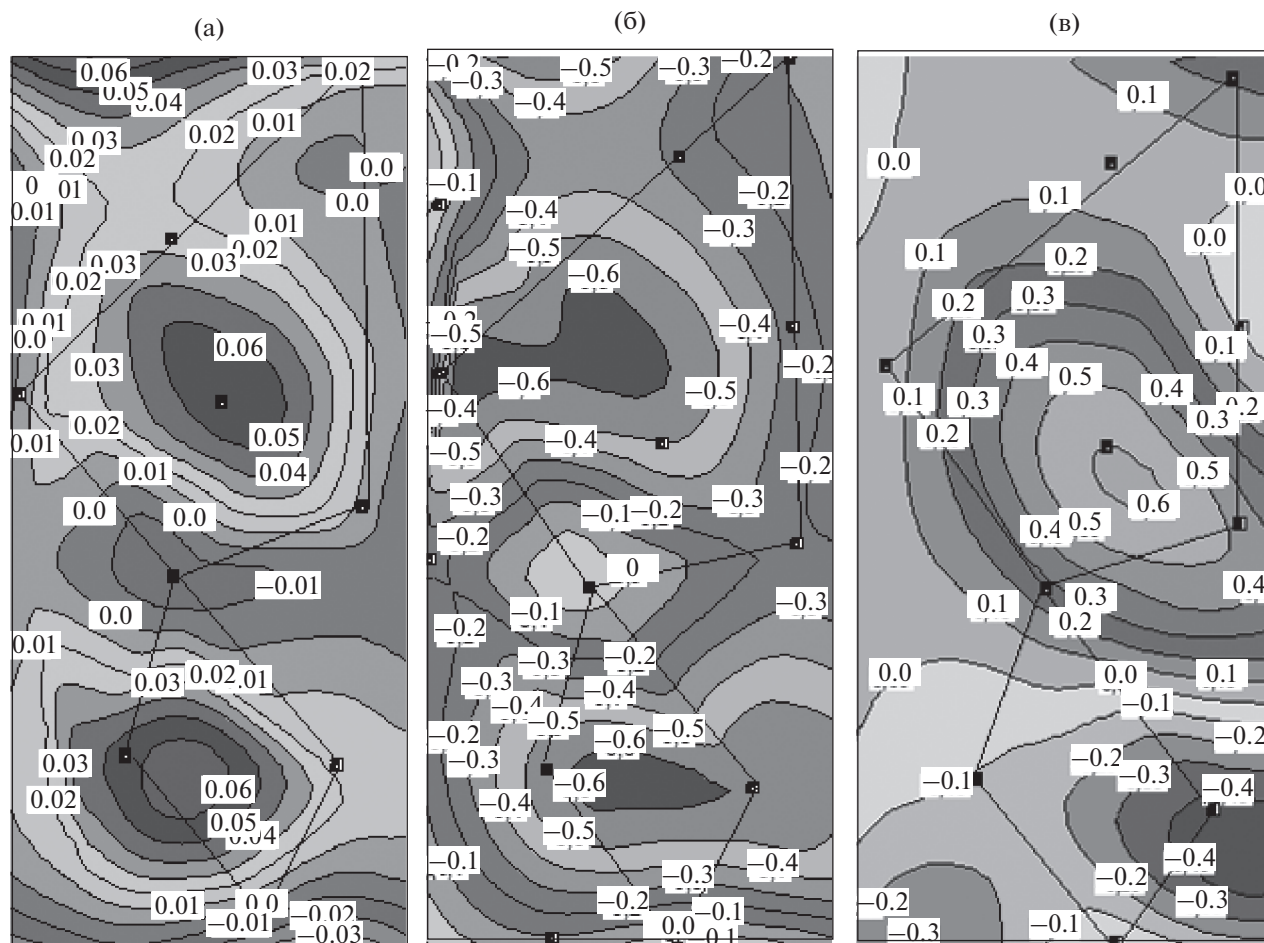


Рис. 4. Контурная карта, показывающая распределение деформаций (а) и значений энергий сегрегаций (эВ) атомов Mg (б) и Ni (в) вблизи структурного элемента асимметричной ГЗ  $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\{001\}$ .

ния, является не только выигрыш в поверхностной энергии ГЗ, но и особенности химической связи между легирующим элементом и атомами матрицы.

Заметим, что длина сегментов, формирующихся на асимметричной ГЗ в сплаве Al–Ni будет, вообще говоря, зависеть от размера кристаллита моделирования. Кроме того, используемые ЕАМ потенциалы не учитывают в полной мере квази-ковалентный характер связи в системе Al–Ni. Тем не менее, мы полагаем, что полученные результаты правильно передают основные особенности формирования сегрегаций и реконструкции ГЗ в рассматриваемых сплавах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по темам “Давление” 122021000032-5, “Структура” 122021000033-2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bollmann W.* Crystal Defects and Crystalline Interfaces // Springer-Verlag, N.Y., Heidelberg, Berlin, 1970.
2. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials // Clarendon Press, Oxford, 1995.
3. *Lejček P.* Grain boundary segregation in metals // Springer Series Mater. Sci., N.Y., 2010.
4. *Priester L.* Grain Boundaries: From Theory to Engineering // Springer Series in Mater. Sci. N.Y., 2014.
5. *Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Gornakova A.S., Sur-saeva V.G., Baretzky B.* Review: grain boundary faceting–roughening phenomena // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 382–404.
6. *Cantwell P.R., Frolov T., Rupert T.J., Krause A.R., Marvel C.J., Rohrer G.S., Rickman J.M., Harmer M.P.* Grain Boundary Complexion Transitions // Annual Rev. of Mater. Research. 2020. V. 50. P. 465–492.
7. *Cahn J.W.* Transitions and phase equilibria among grain boundary structures // J. de Physique Colloque. 1982. V. 43. № C6. P. C6-199–C6-213.
8. *Hamilton J.C., Siegel D.J., Daruka I., Léonard F.* Why do grain boundaries exhibit finite facet lengths // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 246102.
9. *Wu Z.X., Zhang Y.W., Srolovitz D.J.*, Grain boundary finite length faceting // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 4278–4287.

10. Frank F.C. The Geometrical Thermodynamics of Surfaces. Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics // Amer. Soc. Metals, Metal Park, OH, 1963. P. 1–15.
11. Medlin D.L., Hattar K., Zimmerman J.A., Abdeljawad F., Foiles S.M. Defect character at grain boundary facet junctions: Analysis of an asymmetric  $\Sigma = 5$  grain boundary in Fe // Acta Mater. 2017. V. 124. P. 383–396.
12. Peter N.J., Frolov T., Duarte M.J., Hadian R., Ophus C., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Dehm G. Segregation-Induced Nanofaceting Transition at an Asymmetric Tilt Grain Boundary in Copper // Phys. Rev. Letters. 2018. V. 121. P. 255502.
13. Zhao H., Huber L., Lu W., Peter N.J., An D., De Geuser F., Dehm G., Ponge D., Neugebauer J., Gault B., Raabe D. Interplay of Chemistry and Faceting at Grain Boundaries in a Model Al Alloy // Phys. Rev. Letters. 2020. V. 124. P. 106102.
14. Peter N.J., Duarte M.J., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Dehm G. Faceting diagram for Ag segregation induced nanofaceting at an asymmetric Cu tilt grain boundary // Acta Mater. 2021. V. 214. P. 116960.
15. Creuze J., Berthier F., Tétot R., Legrand B. Wetting and Structural Transition Induced by Segregation at Grain Boundaries: A Monte Carlo Study // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5735.
16. Karkina L., Karkin I., Kuznetsov A., Gornostyrev Y. Alloying Element Segregation and Grain Boundary Reconstruction, Atomistic Modeling // Metals. 2019. V. 9. P. 1319.
17. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Влияние сегрегаций легирующих элементов на зернограничное проскальзывание в бикристаллах сплавов Al–Mg и Al–Ni. Атомистическое моделирование // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 901–906.
18. Kuznetsov A., Karkina L., Gornostyrev Yu., Korzhavyi P. Effects of Zn and Mg Segregations on the Grain Boundary Sliding and Cohesion in Al: Ab Initio Modeling // Metals. 2021. V. 11. P. 631.
19. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Зернограничное проскальзывание по специальным асимметричным границам зерен в бикристаллах Al. Атомистическое молекулярно-динамическое моделирование // ФММ. 2021. Т. 122. № 11. С. 1187–1195.
20. <http://lammmps.sandia.gov/index.html>.
21. Mendelev M.I., Asta M., Rahman M.J., Hoyt J.J. Development of interatomic potentials appropriate for simulation of solid–liquid interface properties in Al–Mg alloys. // Phil. Mag. 2009. V. 89. P. 3269.
22. Pun G.P.P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the Ni–Al system. // Phil. Mag. 2009. V. 89(34–36). P. 3245–3267.
23. Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Y.N. Solute-grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 112. P. 18–26.