

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В Ni И Ni₃Al

Г. М. Полетаев^{a*}, И. В. Зоря^b, М. Д. Старостенков^a,
Р. Ю. Ракитин^c, П. Я. Табаков^d

^a Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
656038, Барнаул, Россия

^b Сибирский государственный индустриальный университет
654006, Новокузнецк, Россия

^c Алтайский государственный университет
656049, Барнаул, Россия

^d Durban University of Technology
4000, Durban, South Africa

Поступила в редакцию 14 июня 2018 г.,
после переработки 14 июня 2018 г.
Принята к публикации 23 июля 2018 г.

Методом молекулярной динамики проведено исследование миграции границ зерен наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в Ni и интерметаллиде Ni₃Al. Показано, что в Ni и Ni₃Al малоугловые границы $\langle 100 \rangle$ мигрируют значительно медленнее границ $\langle 111 \rangle$ (примерно в два раза при температуре 1700 К), что связано с различием механизмов миграции малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Выяснено, что миграция границы $\langle 100 \rangle$ осуществляется посредством расщепления парных зернограничных дислокаций с последующей сменой дислокаций-партнеров. Смена дислокаций-партнеров происходит за счет скольжения расщепленных дислокаций. Миграция границы наклона $\langle 111 \rangle$ осуществляется путем комбинированного действия двух механизмов: описанного выше механизма и механизма, заключающегося в совместном скольжении парных зернограничных дислокаций, которые, в отличие от зернограничных дислокаций в границах $\langle 100 \rangle$, имеют общие плоскости скольжения. Совместное скольжение парных дислокаций имеет сравнительно низкую энергию активации, вследствие чего границы наклона $\langle 111 \rangle$ подвижнее границ $\langle 100 \rangle$. Как показали молекулярно-динамические исследования, скорость миграции аналогичных границ в интерметаллиде Ni₃Al значительно меньше, чем в Ni (примерно в три раза при температуре 1700 К). Причиной этого являются, в частности, дополнительные затраты энергии на образование разупорядоченной области позади мигрирующей границы в Ni₃Al. Из-за относительно невысокой подвижности границ в Ni₃Al вклад диффузионных смещений атомов в процессе их миграции больше, чем в Ni.

DOI: 10.1134/S0044451019010073

1. ВВЕДЕНИЕ

Миграция границы зерен — перемещение границы по нормали к ее поверхности. Миграция играет определяющую роль в процессе рекристаллизации во многих фазовых превращениях. Несмотря на давний интерес к проблеме миграции границ зерен, в настоящее время все еще остаются разногласия и нерешенные вопросы, связанные с механизмом миграции. Считается, что малоугловые границы зерен

наклона мигрируют посредством комбинированного действия двух механизмов: скольжения и переползания зернограничных дислокаций [1]. В работах [2, 3], например, авторы приходят к заключению, что основным механизмом миграции границ наклона является переползание зернограничных дислокаций. Но, с другой стороны, известно, что в ГЦК-металлах малоугловые границы наклона $\langle 111 \rangle$ имеют самую высокую подвижность, тогда как границы наклона $\langle 100 \rangle$, например, мигрируют существенно медленнее [1, 3–5], хотя плотность изломов на зернограничных дислокациях в границах $\langle 100 \rangle$ выше, т. е.

* E-mail: gmpoletaev@mail.ru

переползание должно проходить интенсивнее, чем в границах $\langle 111 \rangle$. Причина столь разительного различия подвижности границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, как и механизм миграции, до конца не ясны.

Известно, что малоугловые границы мигрируют медленнее, чем большеугловые [1, 6]. Однако относительно энергии активации миграции до сих пор есть разногласия. Например, энергия активации почти монотонно уменьшается при увеличении угла разориентации в диапазоне малоугловых границ [6, 7]. Результаты экспериментов по миграции границ наклона показали [3, 8], что малоугловые границы с одной и той же осью разориентации имеют почти одинаковую энергию активации миграции в широком диапазоне углов разориентации, что косвенно свидетельствует об одинаковом элементарном механизме миграции таких границ.

Слабоизученной является миграция границ зерен в упорядоченных сплавах и интерметаллидах. Одним из интересных и перспективных интерметаллидов является Ni_3Al , имеющий ГЦК-решетку и упорядочение по типу L1_2 . Интерметаллид Ni_3Al выделяется из ряда подобных упорядоченных сплавов уникальными физическими и механическими свойствами, к которым, прежде всего, относятся положительная температурная зависимость предела текучести и высокая термостабильность (температура фазового перехода порядок–беспорядок для Ni_3Al лежит выше температуры плавления) [9, 10]. В связи с этим данный интерметаллид находит практическое применение в качестве жаропрочного конструкционного материала.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей и механизма миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в Ni и интерметаллиде Ni_3Al с помощью метода молекулярной динамики.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В работе за основу была взята методика исследования миграции границы зерен наклона, предложенная и развитая в работах [1, 11]. Создается четко аттестованная граница в форме петли или арки, как на рис. 1 (показана черной штриховой линией). Сила натяжения границы, которая, подобно поверхностному натяжению, возникает вследствие стремления границы минимизировать свою энергию, является причиной направленного перемещения границы в сторону уменьшения ее площади. Сила, провоцирующая миграцию, и скорость миграции границы остаются в рассматриваемой модели постоянными в течение почти всего движения границы, плавно уменьшаясь к концу компьютерного эксперимента.

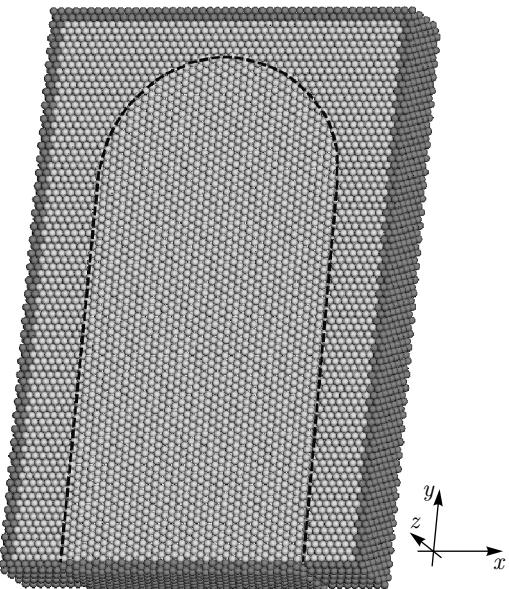


Рис. 1. Расчетный блок для моделирования миграции границы наклона $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации $\theta = 30^\circ$. Темно-серые атомы на краю расчетного блока в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия)

В работах [12–15] похожая модель использовалась для моделирования методом молекулярной динамики миграции тройного стыка границ зерен. В работах [13, 14] моделирование проводилось в двумерной модели. Следует заметить, что относительно механизма миграции границ зерен, особенно малоугловых, двумерная и трехмерная модели принципиально различаются. В двумерной модели зернограничные краевые дислокации не имеют периодически расположенных вдоль ядер дислокаций изломов, которые играют важную роль в зернограничных процессах, особенно в диффузии [16]. Поэтому было принято решение создать трехмерный расчетный блок в молекулярно-динамической модели в виде пластины толщиной в 12 атомных плоскостей (см. рис. 1). Этой толщины вполне достаточно для появления эффектов, связанных с изломами зернограничных дислокаций. В случае границ наклона $\langle 111 \rangle$ расчетный блок никеля имел высоту 18.0 нм, ширину 12.0 нм и толщину 2.4 нм. Для границ $\langle 100 \rangle$ размеры составляли соответственно 18.2 нм, 12.1 нм и 2.2 нм. Расчетные блоки Ni_3Al из-за разницы параметров решеток Ni и Ni_3Al имели чуть большие размеры. Блоки содержали примерно 50000 атомов. Вдоль оси z (см. рис. 1) имитировалось бесконечное повторение структуры, т. е. были наложены периодические граничные условия. На краю расчетного блока должны быть зафиксированы границы зерен,

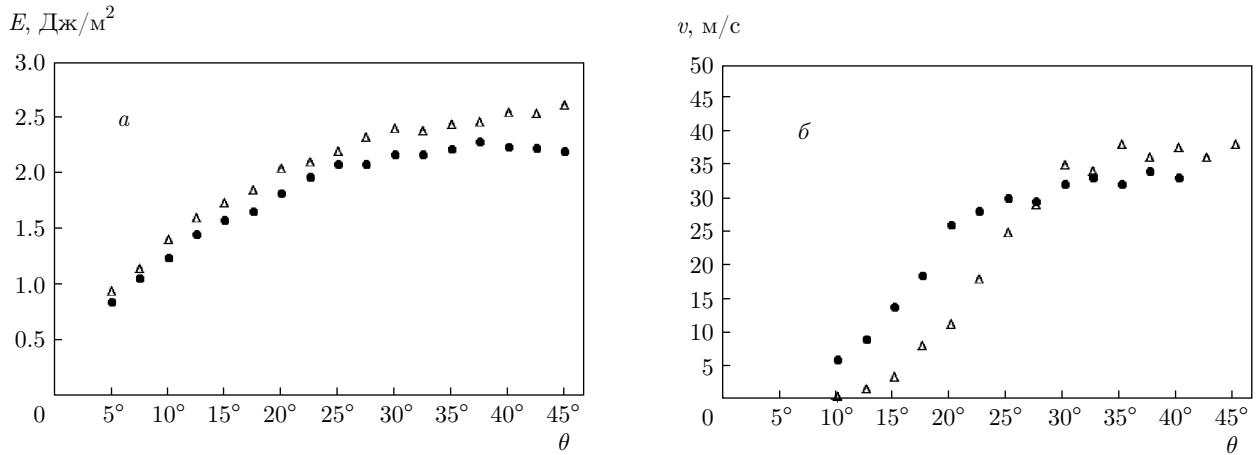


Рис. 2. *а)* Энергия границ наклона $\langle 100 \rangle$ (\triangle) и $\langle 111 \rangle$ (\bullet) и *б)* скорость их миграции при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации θ в Ni

что подразумевает сохранение ориентации кристаллической решетки двух разных зерен на границе блока. В связи с этим по осям x и y границы блока (выделены темно-серым на рис. 1) были жестко закреплены для фиксации заданной разориентации зерен.

Для описания межатомных взаимодействий в Ni и в интерметаллиде Ni_3Al использовались многочастичные потенциалы Клери–Розато [17], построенные в приближении сильной связи. Потенциалы данного типа неоднократно использовались в молекулярно-динамических моделях и прошли апробацию по большому числу характеристик [18, 19]. Опыт их применения показывает, что с их помощью удается описать разнообразные свойства металлов и сплавов. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 фс. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла–Больцмана, при этом учитывалось тепловое расширение расчетных блоков. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе–Гувера.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости энергии границ зерен наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и скорости их миграции при температуре 1700 К в никеле в зависимости от угла разориентации. Специальные и симметричные границы в настоящей работе не рассматривались. Энергия границ зерен рассчитывалась как от-

ношение разности энергий расчетного блока с границей и такого же числа атомов в идеальном кристалле к площади границы. Перед вычислением энергии проводилась релаксация структуры. Следует отметить, что энергия границы зерен — величина, включающая некоторую погрешность из-за возможности наличия в границе зерен различных дефектов. Помимо геометрически обязательных дефектов, например зернограничных дислокаций в малоугловых границах, границы могут содержать равновесные и неравновесные (избыточные) дефекты. Это разнообразие дефектов, а также искривленность границ могут вносить погрешность в определение энергии. В настоящей работе рассчитывалась энергия тех границ, миграция которых затем исследовалась в модели.

Натяжение границ зерен пропорционально их энергии. С ростом угла разориентации растут энергия и натяжение (рис. 2a). Для большеугловых границ энергии примерно одинаковы, что характерно, по мнению многих авторов, для большого класса большеугловых границ и границ смешанного типа, в связи с чем, например, большинство углов между границами в тройных стыках близки к 120° [20, 21].

Измерение скорости миграции границ зерен проводилось при температуре 1700 К. При этой температуре, близкой к температуре плавления никеля, миграция границ с углом разориентации выше 10° происходила с достаточно высокой скоростью, чтобы ее можно было измерять в молекулярно-динамической модели. Скорость миграции в процессе моделирования оставалась примерно постоянной, что позволяло сравнительно просто ее определять

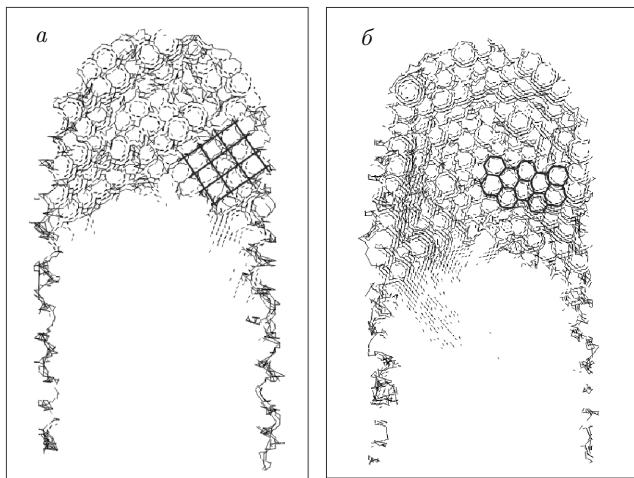


Рис. 3. Атомные смещения в процессе миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$, $\theta = 20^\circ$ (в течение 540 пс) (а) и $\langle 111 \rangle$, $\theta = 20^\circ$ (в течение 300 пс) (б) в Ni при температуре 1700 К. Изображены смещения, большие 0.1 нм

как отношение перемещения верхней части границы (см. рис. 1) ко времени молекулярно-динамического эксперимента.

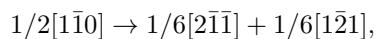
Угол разориентации зерен, θ , варьировался от 10° до 45° для границ $\langle 100 \rangle$ и до 40° для границ $\langle 111 \rangle$. В случае границ $\langle 100 \rangle$ угол 45° — это максимальный угол разориентации. В случае границ $\langle 111 \rangle$ принимался во внимание тот факт, что наибольшей подвижностью обладают границы наклона $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 38° [1, 4, 5]. С ростом угла разориентации скорость миграции границ возрастила, что является известной закономерностью [1, 6].

Следует обратить внимание на тот факт, что при углах разориентации выше 25° большеугловые границы $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ мигрируют приблизительно с одной скоростью (30–37 м/с при температуре 1700 К), тогда как скорости миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ различаются существенно — малоугловые границы $\langle 100 \rangle$ мигрируют примерно в два раза медленнее границ $\langle 111 \rangle$.

На рис. 3 изображены примеры атомных смещений в процессе миграции границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 20° . Смещения показаны в виде отрезков, соединяющих начальные и конечные положения атомов (показаны только смещения, большие 0.1 нм). На рисунках хорошо видно, что атомные смещения при миграции рассматриваемых границ не хаотичны, а их траектории имеют четкий рисунок: для границ $\langle 100 \rangle$ — сетка с квадратными ячейками, для границ $\langle 111 \rangle$ — с шестиугольными. Несмотря на сравнительно большой угол разориентации, 20° , относящийся обычно к большеугловым

границам (т.е. границам, в которых не выделяют отдельные зернограничные дислокации), смещения атомов при миграции малоугловых границ имели такой же вид, отличаясь лишь большим размером ячеек, который уменьшался с ростом угла разориентации. При углах, больших 25 – 30° , уже становилось сложно рассмотреть упорядоченную сетку атомных смещений.

Чтобы разобраться в механизме возникновения подобных сеток атомных смещений при миграции малоугловых границ наклона, рассмотрим дислокации в таких границах. Краевые зернограничные дислокации отличаются от обычных, внутризеренных. Во-первых, они, как минимум, парные (рис. 4). На малоугловых границах обрываются атомные плоскости обоих зерен, т.е. принадлежащие кристаллическим решеткам с разной ориентацией. Таким образом, атомным полуплоскостям, принадлежащим разным зернам, как правило, энергетически выгодно объединиться в один дефект, представляющий собой зернограничную дислокацию, некоторые из которых имеют сравнительно большие векторы Бюргерса. Во-вторых, зернограничные дислокации, в отличие от обычных, имеют высокую плотность изломов, которая зависит от ориентации плоскости границы и направления оси разориентации. В нашем случае важно первое обстоятельство, а также то, что эти парные дислокации могут расщепляться. В границах $\langle 111 \rangle$, например, дислокации могут расщепляться по реакции [16]



в границах $\langle 100 \rangle$ — по реакции



При изучении в динамике атомного механизма миграции малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ было выяснено, что в процессе движения границы парные зернограничные дислокации расщеплялись со сменой дислокаций-партнеров. В результате этого возникали зигзагообразные смещения атомов, как, например, на боковых границах на рис. 3. Причем расщепленные дислокации скользили, переползания замечено не было.

Миграция малоугловых границ протекала путем расщепления и смены дислокаций-партнеров. На рис. 3а видно, что в результате работы данного механизма при миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ смещения атомов образуют сетку с квадратными ячейками. В случае миграции границ $\langle 111 \rangle$ помимо указанного механизма добавляется ме-

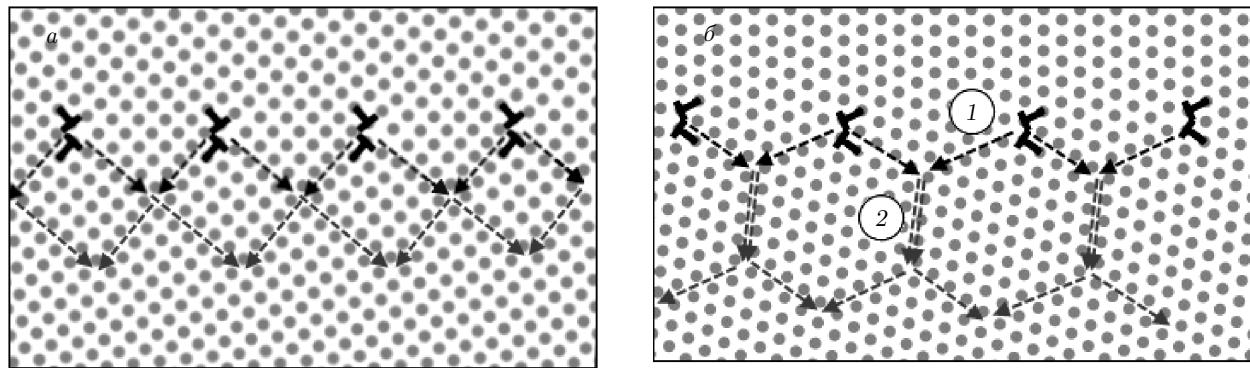


Рис. 4. Схема механизма миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в моноатомной плоскости: *а*) граница $\langle 100 \rangle$, $\theta = 10^\circ$ — смена дислокаций-партнеров; *б*) граница $\langle 111 \rangle$, $\theta = 7^\circ$: 1 — смена дислокаций-партнеров, 2 — совместное скольжение парных дислокаций

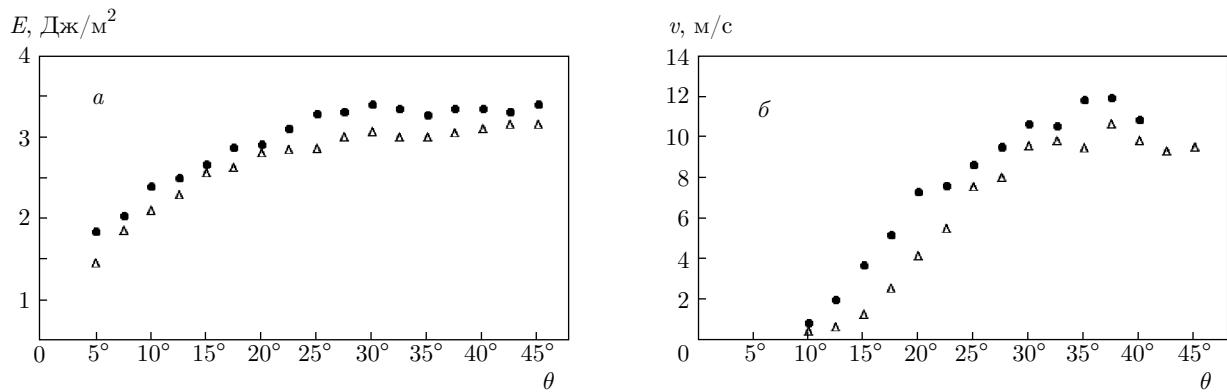


Рис. 5. *а*) Энергия границ наклона $\langle 100 \rangle$ (Δ) и $\langle 111 \rangle$ (\bullet) и *б*) скорость их миграции при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации θ в интерметаллиде Ni_3Al

ханизм совместного скольжения парных зернограничных дислокаций (2 на рис. 4 δ). В отличие от зернограничных дислокаций границ $\langle 100 \rangle$, парные дислокации границ $\langle 111 \rangle$ имеют общие плоскости скольжения, вдоль которых они могут скользить со сравнительно низкой энергией активации. В процессе миграции границ $\langle 111 \rangle$ наблюдалось комбинированное действие обоих механизмов: совместное скольжение парных зернограничных дислокаций и их расцепление со сменой дислокаций-партнеров. При миграции в том зерне, куда двигалась граница, образовывались симметричные участки, которые путем поворота подстраивались под структуру другого зерна. В связи с этим ячейки сетки атомных смещений при миграции границ $\langle 111 \rangle$ имели гексагональную форму.

Аналогичные исследования миграции границы были проведены для интерметаллида Ni_3Al . На рис. 5 α изображены зависимости энергии границ на-

клона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ от угла разориентации в Ni_3Al . Следует заметить, что энергия границ примерно в полтора раза выше, чем в Ni. Это обусловлено, в первую очередь, вкладом эффекта разупорядочения, т. е. увеличением при разориентации зерен доли связей Ni–Ni и особенно Al–Al, имеющих меньшую энергию по сравнению со связью Ni–Al.

На рис. 5 δ приведены зависимости скорости миграции границ в Ni_3Al от угла разориентации. Несмотря на более высокую энергию границ, а значит, и силу их натяжения, скорость миграции границ в интерметаллиде Ni_3Al оказалась существенно меньше, чем в Ni — примерно в три раза при той же температуре 1700 К. По всей видимости, это обусловлено дополнительными затратами энергии на разупорядочение и разрыв связей Ni–Al при движении границ в Ni_3Al . На рис. 6 α приведен пример образования разупорядоченной области позади мигрирующей границы $\langle 111 \rangle$, $\theta = 20^\circ$. Порядок не успева-

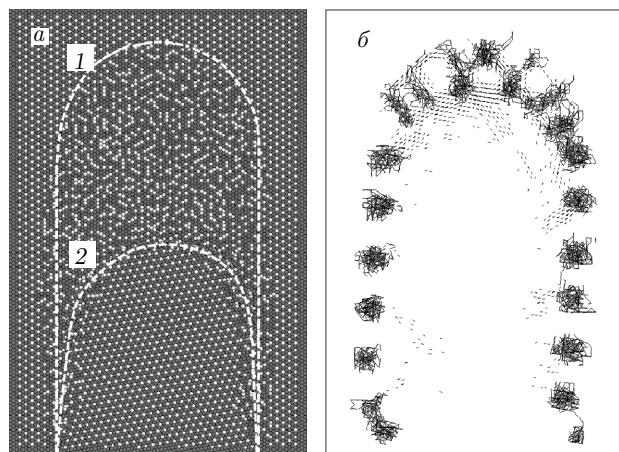


Рис. 6. Особенности миграции границ зерен в интерметаллиде Ni_3Al : *а*) образование разупорядоченной области позади движущейся границы (1 — начальное положение границы, 2 — текущее положение) при миграции границы наклона $\langle 111 \rangle$, $\theta = 20^\circ$ при температуре 1700 К в течение 1000 пс; *б*) «трубочная» самодиффузия вдоль ядер зернограницых дислокаций в процессе миграции границы $\langle 100 \rangle$, $\theta = 10^\circ$ в течение 4000 пс

ет восстановиться, процесс упорядочения в данном случае протекает гораздо медленней, чем миграция границы.

Как и в случае границ в Ni, малоугловые границы $\langle 100 \rangle$ в Ni_3Al имели примерно в два раза меньшую подвижность, чем границы $\langle 111 \rangle$ (рис. 5б). Механизм миграции малоугловых границ в Ni_3Al , в целом, был таким же, как и в Ni. Одно из существенных различий заключалось в большем (из-за сравнительно невысокой скорости миграции границ в Ni_3Al) вкладе диффузионных смещений атомов в процессе миграции. На рис. 6б приведен пример атомных смещений в результате «трубочной» диффузии (диффузии вдоль ядер зернограницых дислокаций) в процессе миграции малоугловой границы $\langle 100 \rangle$, $\theta = 10^\circ$: видны типичные атомные смещения вблизи зернограницых дислокаций, ядра которых расположены перпендикулярно рисунку (некоторый радиус траекторий этих атомных смещений дает представление о колебании положений ядер дислокаций).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью метода молекулярной динамики проведено исследование особенностей и механизма миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в Ni и интерметаллиде Ni_3Al . Для Ni и Ni_3Al получены

зависимости энергий границ и скоростей их миграции при температуре 1700 К от угла разориентации. Показано, что большеугловые границы $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ мигрируют примерно с одинаковой скоростью при рассматриваемой температуре, тогда как малоугловые границы $\langle 100 \rangle$ мигрируют примерно в два раза медленнее границ $\langle 111 \rangle$. Выяснено, что это связано с различием механизмов миграции малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Миграция границ $\langle 100 \rangle$ осуществляется посредством расщепления парных зернограницых дислокаций с последующей сменой дислокаций-партнеров. При смене дислокаций-партнеров наблюдалось скольжение расщепленных дислокаций; переползание замечено не было. В случае миграции малоугловых границ наклона $\langle 111 \rangle$ наблюдалось комбинированное действие двух механизмов: описанного выше и механизма, заключающегося в совместном скольжении парных зернограницых дислокаций, которые, в отличие от зернограницых дислокаций в границах $\langle 100 \rangle$, имеют общие плоскости скольжения. Второй механизм имеет сравнительно низкую энергию активации, в результате чего границы $\langle 111 \rangle$ гораздо подвижнее границ $\langle 100 \rangle$.

Как показали молекулярно-динамические исследования, скорость миграции аналогичных границ в интерметаллиде Ni_3Al значительно ниже, чем в Ni (примерно в три раза при температуре 1700 К). Причиной этого являлось, в частности, образование разупорядоченной области позади мигрирующей границы в Ni_3Al . Механизм миграции малоугловых границ в Ni_3Al был, в целом, таким же, как и в Ni. Одно из существенных различий заключалось в большем вкладе диффузионных смещений атомов в процессе миграции из-за сравнительно невысокой скорости миграции границ в Ni_3Al .

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, *Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications*, CRC Press, Boca Raton (2009).
2. R. W. Balluffi and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **29**, 493 (1981).
3. M. Winning, A. D. Rollett, G. Gottstein et al., *Phil. Mag.* **90**, 3107 (2010).
4. Y. Huang and F. J. Humphreys, *Acta Mater.* **47**, 2259 (1999).

5. Y. Huang and F. J. Humphreys, Mater. Chem. Phys. **132**, 166 (2012).
6. О. А. Кайбышев, Р. З. Валиев, *Границы зерен и свойства металлов*, Металлургия, Москва (1987).
7. G. Gottstein, D. A. Molodov, and L. S. Shvindlerman, Interface Sci. **6**, 7 (1998).
8. D. A. Molodov, V. A. Ivanov, and G. Gottstein, Acta Mater. **55**, 1843 (2007).
9. N. Masahashi, T. Takasugi, and O. Izumi, J. Mater. Sci. **22**, 2599 (1987).
10. R. Ramesh, B. Pathiraj, and B. H. Kolster, J. Mater. Proc. Technol. **56**, 78 (1996).
11. С. Г. Протасова, В. Г. Сурсаева, Л. С. Швинглерман, ФТТ **45**, 1402 (2003).
12. G. Gottstein, V. Sursaeva, and L. Shvindlerman, Interface Sci. **7**, 273 (1999).
13. M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman et al., Interface Sci. **7**, 307 (1999).
14. M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman et al., Acta Mater. **50**, 1405 (2002).
15. G. Poletaev, I. Zorya, and R. Rakitin, Comput. Mater. Sci. **148**, 184 (2018).
16. Г. М. Полетаев, А. Б. Юрьев, В. Е. Громов и др., *Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах и интерметаллиде Ni₃Al*, изд-во СибГИУ, Новокузнецк (2008).
17. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
18. G. M. Poletaev, I. V. Zorya, D. V. Novoselova et al., Int. J. Mater. Res. **108**, 785 (2017).
19. Г. М. Полетаев, Д. В. Новоселова, И. В. Зоря и др., ФТТ **60**, 846 (2018).
20. M. A. Fortes and A. M. Deus, Mater. Sci. Forum **455–456**, 648 (2004).
21. О. В. Perevalova, Е. В. Konovalova, N. A. Koneva et al., J. Mater. Sci. Technol. **19**, 593 (2003).