

ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ С ГЦК РЕШЕТКОЙ

А.В. Векман

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: weckman@agtu.secna.ru

Рассчитаны зависимости энергии границ зерен от угла разориентации соседних зерен в ГЦК-металлах и упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$. На зависимостях зернограничной энергии от угла разориентации в металлах и упорядоченных сплавах обнаружен скачок энергии при 42° , связанный со сменой типа структурных единиц. В упорядоченных сплавах при углах разориентации $\Theta > 30^\circ$ происходит нарушение локального порядка в ядре границы зерна, сопровождающееся резким изменением энергии границы.

Ключевые слова:

Энергии границ зерен, локальный порядок, металлы и упорядоченные сплавы.

Экспериментальные методы определения энергии границ зерен (ГЗ), такие как тройной стык и канавки травления дают лишь приближенные значения зернограничной энергии. К тому же эти методы весьма несовершенны. Например, для определения энергии в тройном стыке границ необходимо знать энергию хотя бы одной из них. Определение энергии по канавкам травления требует тщательного определения угла канавки, что само по себе достаточно сложно. Еще одна проблема при экспериментальном определении зернограничной энергии – это создание границы с точно заданными кристаллографическими параметрами. Наиболее распространенными теоретическими подходами исследования ГЗ является дислокационная модель и геометрическая модель решетки совпадающих узлов (PCY). Недостатком дислокационной модели является, во-первых, то, что выражения для расчетов энергии получены из континуальной теории упругости и не учитывают атомно-дискретный характер границ. Во-вторых, зависимости имеют монотонно возрастающий вид и не дают экспериментально наблюдаемые провалы при углах, соответствующих специальным разориентировкам. В отличие от дислокационной модели, модель PCY применяется для изучения специальных границ. Чисто геометрический подход, применяемый в модели PCY, делает невозможным описать энергию устойчивых состояний ГЗ общего типа.

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования зависимости энергии ГЗ от угла разориентации кристаллитов, образующих границу зерна в ГЦК-металлах и упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$. Используемый метод [1] позволяет моделировать структуру и рассчитывать энергию ГЗ как общего, так и специального типа. Это позволило анализировать зависимость зернограничной энергии от угла разориентации соседних кристаллитов в широком диапазоне углов.

Методика проведения компьютерного эксперимента. Была разработана компьютерная программа, которая позволяет моделировать атомные конфигурации и рассчитывать энергию ГЗ наклона в металлах и упорядоченных сплавах с двумя сорта-

ми атомов. Межатомное взаимодействие в работе аппроксимировалось парным эмпирическим потенциалом Морза:

$$\varphi_{kl}(r) = D_{kl} [\beta_{kl}^2 \exp^{-2\alpha_{kl}r} - 2\beta_{kl} \exp^{-\alpha_{kl}r}],$$

где D_{kl} , α_{kl} , β_{kl} – параметры, определяемые из набора экспериментальных данных по энергии сублимации, параметрам решетки и объемным модулям упругости; r – расстояние между атомами. Энергия границы определялась разностью между энергией идеального кристалла и кристалла с дефектом. Погрешность в определении зернограничной энергии, связанная с погрешностью определения параметров потенциала и с погрешностью численных расчетов, не превышает четырех процентов.

Формирование бикристалла происходит таким образом, чтобы при образовании дефекта присутствовал хотя бы один совпадающий узел. В качестве исходной структуры была выбрана атомная структура в модели PCY. Ось разориентации располагалась так, чтобы она совпадала с кристаллографическим направлением $[100]$.

Поиск стабильных конфигураций атомов на ГЗ осуществлялся с использованием двух релаксационных процедур: с изменением числа атомов вблизи границы (вакансионная релаксация) и при смещении атомов из узлов кристаллической решетки под действием межатомных сил (атомная релаксация). В качестве критерия стабильности атомной конфигурации была выбрана энергия ГЗ, т. е. стабильной считалась такая конфигурация атомов, при которой зернограничная энергия является минимальной.

Введение вакансии (вакансионная релаксация) осуществлялось в два этапа. В исходной структуре в модели PCY определялись пары атомов, расстояние между которыми было меньше некоторого минимального r_{\min} . После чего один из сблизившихся атомов удаляется из ядра ГЗ, образуя при этом локализованную вакансию. Такая конфигурация атомов – это жесткая модель границы зерна. На следующем этапе второй атом смещается в симметричное положение на плоскость границы, что интерпретируется как образование распределенной

вакансии. На каждом этапе проводились расчеты зернограничной энергии. Данная процедура проводилась для различных значений r_{\min} в пределах $(0,01...0,99)r_1$, где r_1 – радиус первой координационной сферы, а стабильной считалась конфигурация с наименьшей энергией.

Атомная релаксация в настоящей работе использовалась как заключительный этап минимизации энергии кристалла с дефектом. Она осуществлялась методом молекулярной статистики [2], а именно: для каждого из атомов определялись направление и величина действия сил со стороны соседних атомов; далее все атомы в расчетной ячейке смещались в направлении действия сил пропорционально их величине, после чего рассчитывалась энергия ГЗ. Если энергия в новой конфигурации атомов оказывалась меньше, чем в предыдущей, то такая конфигурация атомов принималась как исходная для следующего этапа релаксации. Атомная релаксация проводилась до тех пор, пока энергия не переставала уменьшаться.

Металлы. В работе были проведены исследования зернограничной энергии для четырех ГЦК-металлов: алюминия, меди, золота и никеля. Результаты расчетов зависимости энергии ГЗ в алюминии от угла разориентации приведены на рис. 1. Расчеты проведены с использованием трех процедур релаксации: жесткая модель, в которой проведена только вакансионная релаксация с локализованными вакансиями (кривая 1); граница с локализованными вакансиями после проведения атомной релаксации (кривая 2); граница с распределенными вакансиями после проведения атомной релаксации (кривая 3). Для сравнения полученных результатов с дислокационной моделью на рис. 1 приведена так же кривая, рассчитанная в дислокационной модели Ван дер Мерве [3] (кривая 4). Из рисунка видно, что кривая Ван дер Мерве является гладкой во всем диапазоне углов разориентации. Энергия ГЗ плавно возрастает от 0° и при углах больше 10° практически не изменяется. На кривой отсутствуют особенности в области специальных разориентировок, что противоречит экспериментальным данным.

В используемой модели зависимости имеют осциллирующий характер, что отражает атомно-дискретную структуру дефекта. На зависимостях наблюдаются отчетливо выраженные провалы, соответствующие специальным разориентировкам зерен. Точки, соответствующие специальным ГЗ выделены, маркерами. Зависимость среднего значения энергии в жесткой модели имеет линейный характер в интервале углов от 5° до 20° . Энергия слабо возрастает с увеличением угла разориентации от 540 до 610 мДж/м². В интервале углов от 20° до 42° энергия ГЗ общего типа так же имеет почти линейный характер. Здесь увеличение или уменьшение энергии не наблюдается. Числовые значения колеблются в интервале от 580 до 630 мДж/м². При углах разориентации $41...42^\circ$ происходит скачкообразное

увеличение зернограничной энергии до 800 мДж/м². Скачок энергии может быть связан с изменением атомной структуры ГЗ при переходе через некоторое критическое значение угла разориентации. Скачкообразное изменение свойств ГЗ свидетельствует о протекании структурного фазового перехода [4].

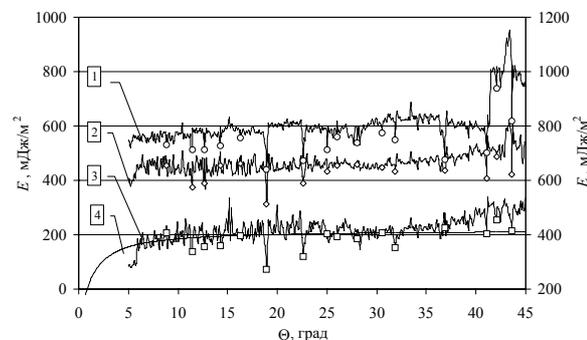


Рис. 1. Зависимость зернограничной энергии в алюминии: 1) жесткая модель; 2) релаксированная граница с локализованными вакансиями; 3) полностью релаксированная граница; 4) кривая Ван дер Мерве

Проведение атомной релаксации границы с локализованными вакансиями (кривая 2) понижает энергию дефекта в среднем на 130 мДж/м². При этом энергия специальных границ изменяется меньше, чем энергия границ общего типа. Таким образом, происходит сглаживание кривых. В области структурного фазового перехода энергия уменьшается в среднем на 250 мДж/м², причем увеличение энергии происходит не скачком как в геометрической модели, а плавно увеличивается от 450 мДж/м² при $\Theta=30^\circ$ до 550 мДж/м² при $\Theta=45^\circ$. Перевод вакансий из локализованных состояний в распределенные (кривая 3) дополнительно понижает энергию дефекта в среднем на $40...60$ мДж/м². Так как энергия границы с распределенными и локализованными вакансиями имеют близкие значения, ее энергия отложена по шкале, находящейся справа. Сравнение кривых полученных в трех моделях показывает, что наименьшую энергию имеют ГЗ с распределенными вакансиями. Это свидетельствует о более выгодном состоянии с симметричным относителем границы расположением атомов.

Кривая Ван дер Мерве показывает хорошее согласие с зависимостью, полученной для ГЗ с распределенными вакансиями в диапазоне углов от 5° до 35° . При более высоких углах энергия в модели Ван дер Мерве ниже рассчитанной.

Качественный характер кривых для всех других исследованных ГЦК-металлов одинаков. Средние значения энергии ГЗ в жесткой модели и релаксированной модели с распределенными вакансиями моделях приведены в таблице.

Важной особенностью полученных зависимостей является скачкообразное изменение энергии в жесткой модели при $\Theta \approx 42^\circ$, которое составило для меди от 900 до 1200 мДж/м², для золота от 920 до 1240 мДж/м² и для никеля от 1300 до 1660 мДж/м².

Структурный фазовый переход представляет собой смену типа структурных единиц, из которых составлена ГЗ. Для пояснения смысла структурного фазового перехода, на рис. 2 изображены границы с углами разориентации $\Theta=45^\circ$ (рис. 2, а), $\Theta<45^\circ$ (рис. 2, б) и $\Theta>45^\circ$ (рис. 2, в). При угле разориентации 45° ГЗ можно рассматривать как чередование структурных единиц, ограниченных плоскостями $\{100\}$ (выделены тонкими линиями) или как чередование структурных единиц, ограниченных плоскостями $\{110\}$ (выделены жирными линиями). Если $\Theta<45^\circ$, то сближившимися атомами являются атомы с принадлежащие более плотноупакованной плоскости $\{100\}$ и при их удалении подбор энергетически выгодной структуры легче осуществить, чем при удалении атомов принадлежащих плоскостям $\{110\}$. Специфика данного структурного фазового перехода заключается в том, что он наступает при изменении угла разориентации соседних зерен. Структурный фазовый переход был обнаружен экспериментально при измерении электропроводности границ и подвижности носителей тока от угла разориентации в бикристаллах германия [6].

Таблица. Средние значения энергии ГЗ для металлов, мДж/м²

Металл	Жесткая модель	Релаксированная структура	Эксперимент [5]
Al	580	410	380..625
Au	940	730	364..406
Cu	890	650	646
Ni	1230	890	640..840

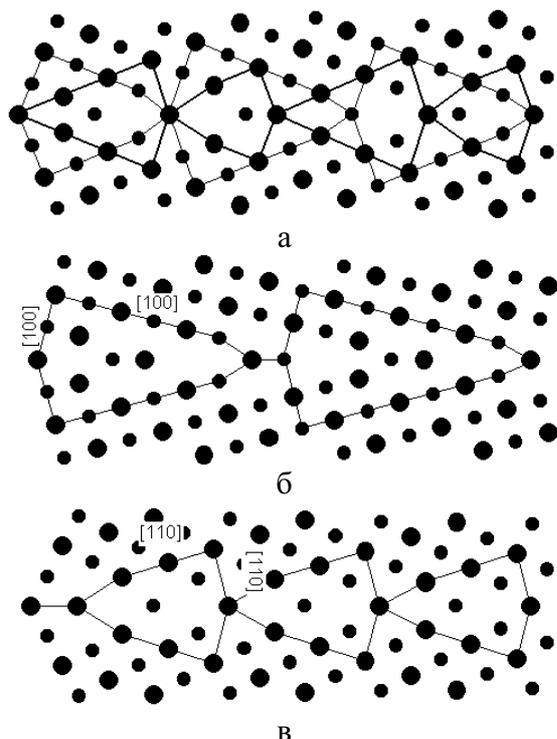


Рис. 2. Атомная структура границы зерна с углом разориентации Θ : а) 45° ; б) $<45^\circ$; в) $>45^\circ$

Таким образом, основными закономерностями полученных зависимостей для ГЦК-металлов являются:

- осциллирующий характер, отображающий атомно-дискретную структуру ГЗ;
- энергия границ специального типа ниже, чем энергия границ общего типа;
- резкое изменение энергии при $\Theta \approx 42^\circ$;
- наименьшую энергию имеют границы с распределенными вакансиями;
- зернограничная энергия слабо меняется в интервале углов $5 \dots 40^\circ$.

Упорядоченные сплавы образуют несколько различных вариантов границ зерен с одними и теми же кристаллографическими параметрами. Для сплавов типа A_3B (сверхструктура $L1_2$) возможно образование 4-х различных вариантов симметричных ГЗ наклона с осью разориентации $[100]$. Тестовые расчеты энергии границ для различных вариантов ГЗ показали небольшие и непринципиальные различия в энергетических зависимостях. В работе проведено исследование упорядоченных сплавов Au_3Cu , Cu_3Au , Ni_3Al , Ni_3Fe .

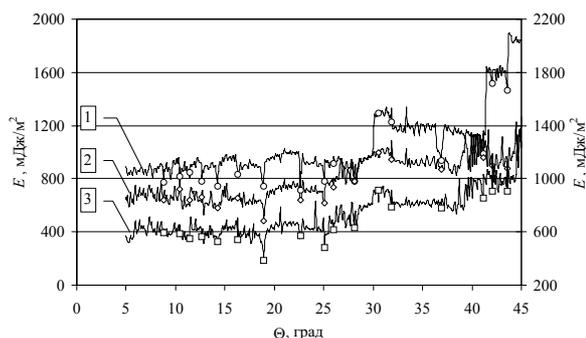


Рис. 3. Зависимость зернограничной энергии в упорядоченном сплаве Cu_3Au : 1) жесткая модель; 2) релаксированная граница с локализованными вакансиями; 3) полностью релаксированная граница

Общий вид зависимостей для различных сплавов неодинаков. Кривые зернограничной энергии в сплаве Au_3Cu подобны соответствующим кривым для ГЦК-металлов. Средняя энергия границ с углами разориентации $5 \dots 42^\circ$ в жесткой модели составляет 950 мДж/м^2 , а в релаксированной — 780 мДж/м^2 . Как и для металлов, в жесткой модели при угле $\approx 42^\circ$ наблюдается резкий скачок зернограничной энергии до 1200 мДж/м^2 .

Зависимости в сплавах Cu_3Au и Ni_3Al носят в целом похожий характер (рис. 3). Различия заключаются лишь в абсолютных значениях энергии. В интервале углов от 5 до 30° они носят линейный характер. Для обоих сплавов характерно резкое увеличение энергии в жесткой модели при 30 и 42° . Скачки энергии составляют для сплава Cu_3Au от 980 до 1290 мДж/м^2 и от 1140 до 1600 мДж/м^2 , а для сплава Ni_3Al — от 1100 до 1620 мДж/м^2 и от 1540 до 2400 мДж/м^2 . Для релаксированных границ увеличение энергии не носит такой резко выраженный

характер, хотя увеличение энергии составляет около 30 % для Cu_3Au , и порядка 100 % для Ni_3Al от энергии малоугловых границ.

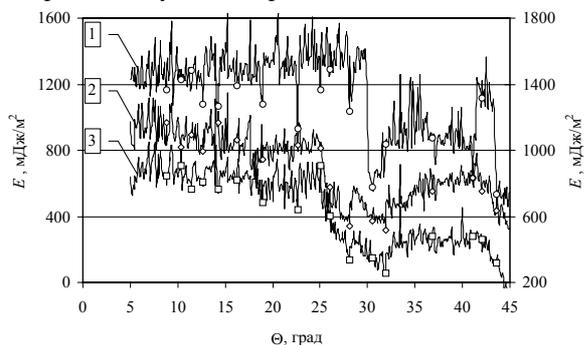


Рис. 4. Зависимость зернограничной энергии в упорядоченном сплаве Ni_3Fe : 1) жесткая модель; 2) релаксированная граница с локализованными вакансиями; 3) полностью релаксированная граница

Значительно отличается зависимость энергии ГЗ в сплаве Ni_3Fe (рис. 4). Кривые носят резко осциллирующий характер. Средняя энергия границ с углами разориентации менее 30° в жесткой модели с локализованными вакансиями составляет 1320 мДж/м^2 , в полностью релаксированной с распределенными вакансиями – 780 мДж/м^2 . В жесткой модели при угле 30° происходит резкое уменьшение энергии примерно до 710 мДж/м^2 , а при 42° увеличение от 800 до 1150 мДж/м^2 . В интервале углов $43 \dots 45^\circ$ вновь происходит уменьшение энергии до 550 мДж/м^2 . Тенденции изменения энергии в жесткой модели сохраняются и для релаксированных моделей, однако, изменения становятся более плавными.

Таким образом, основными особенностями зависимостей энергии ГЗ от угла разориентации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ являются:

- осциллирующий характер, отображающий атомно-дискретную структуру ГЗ;
- энергия границ специального типа ниже, чем энергия границ общего типа;
- наименьшую энергию имеют границы с распределенными вакансиями;
- энергия ГЗ слабо меняется в интервале углов $5 \dots 30^\circ$;
- резкое изменение энергии при $\Theta = 42^\circ$;
- для трех из четырех исследованных сплавов наблюдается резкое изменение энергии при $\Theta = 30^\circ$.

Существование структурного фазового перехода при углах разориентации $\Theta \approx 42^\circ$, как и в ГЦК-металлах, объясняется сменой типа структурных единиц, образующих границу. Резкое увеличение энергии сплавов при угле разориентации $\Theta = 30^\circ$,

вероятно, носит несколько иной характер. В сплавах структурные единицы состоят из атомов разного сорта (рис. 5, а), образуя антифазные границы разного типа в плоскости ГЗ. Видимо, угол $\Theta = 30^\circ$ является критическим для осуществления антифазных границ. При углах больше 30° описание области ГЗ с неправильным соседством, как в антифазных границах, теряет смысл, так как размер этих областей становится мал и составляет группы по 3–4 атома (рис. 3, б). Появление «разупорядоченной» структуры приводит к резкому изменению энергии границы.

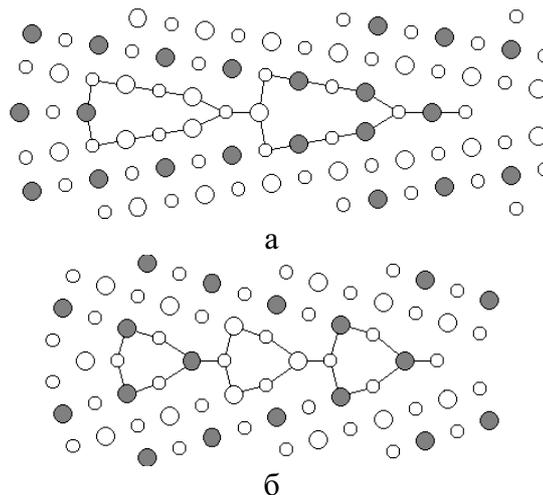


Рис. 5. Атомная структура границы зерна в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ с углом разориентации Θ : а) $< 30^\circ$; б) $> 30^\circ$

Основные выводы и результаты

1. Рассчитаны зависимости энергии ГЗ от угла разориентации соседних зерен в металлах и упорядоченных сплавах. Зависимости имеют осциллирующий характер, отображающий атомно-дискретную структуру сопрягающихся кристаллов. В области специальных разориентировок наблюдается понижение энергии ГЗ.
2. На зависимостях энергии ГЗ от угла разориентации в металлах и упорядоченных сплавах при 42° обнаружен скачок энергии, связанный со сменой типа структурных единиц, который можно рассматривать как структурный фазовый переход. В металлах и упорядоченных сплавах Au_3Cu , Cu_3Au , Ni_3Al энергия ГЗ с $\Theta > 42^\circ$ выше на $20 \dots 100 \%$, в Ni_3Fe ниже на $\sim 30 \%$.
3. В упорядоченных сплавах при углах разориентации $\Theta > 30^\circ$ происходит нарушение локального порядка в ядре ГЗ, сопровождающееся резким изменением энергии границы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Старостенков М.Д. Ориентационная зависимость энергии границ зерен наклона в алюминии // Известия вузов. Физика. – 2002. – Т. 44. – № 8. – Приложение. – С. 88–94.
2. Плишкин Ю.М. Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов // Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. – Л.: Наука, 1980. – С. 77–99.
3. Van der Merwe J.H. On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries // Proc. Phys. Soc. – 1950. – V. A63. – P. 616–637.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
5. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 154 с.
6. Вул Б.М., Заварицкая Э.И. Двухмерные электронные явления в бикристаллах германия при гелиевых температурах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1979. – Т. 76. – Вып. 3. – С. 1089–1099.

Поступила 14.11.2006 г.

После переработки
окончательный вариант
поступил 20.02.2008 г.

УДК 669.046.53

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ

А.Т. Евтушенко

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: sle@agtu.secna.ru

Исследован процесс создания сплава высокой твердости с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при горении термитной смеси из порошков окалины и алюминия и порошка карбида титана. Оценено влияние массовой доли порошка карбида титана и добавок порошков диборида титана, молибдена и легированного чугуна а также дисперсности шихты и режима термической обработки на процесс горения, химический состав, структуру и твердость получаемого сплава.

Ключевые слова:

Сплавы высокой твердости, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, термическая обработка, термитная смесь, порошки, карбид титана.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) материалов с высокими механическими и физическими свойствами исследован вплоть до получения и испытаний металлообрабатывающих инструментов в ИСМАН (пос. Черноголовка) под руководством академика А.Г. Мержанова [1]. Полученные результаты позволили выявить факторы, управляющие СВС-процессом, и предложить приемы для создания оптимальных условий синтеза продуктов с заданным химическим и физическим составом. В указанной монографии А.Г. Мержанов отметил также перспективные направления применения СВС-технологий, в том числе по утилизации отходов производства и для получения СВС-материалов на основе железа и его соединений. Именно поэтому за основу СВС-материалов нами были взяты отходы кузнечного и литейного производств – железная окалина, алюминий и легированный чугун.

Известно [2], что поставить окислы неблагородных металлов в условия восстановимости, пользуясь только физическими условиями, практически невозможно, поэтому используют химический реагент, средство которого к кислороду боль-

ше, чем у восстанавливаемого металла. Таким восстановителем по отношению к железу является алюминий. Основным легирующим элементом выбран карбид титана из-за его относительной доступности и таких свойств, как твердость и износостойкость в сочетании с хорошими механическими свойствами стали, которые дают возможность проводить термическую обработку. Для получения искомого физических и технологических характеристик использовали порошки хрома, молибдена, кремния и легированного чугуна марки ПС 14-60.

Опыты проводили с порошками двух фракций – до 63 и 160 мкм, с дополнительной термообработкой – отпуском до 600 °С в течение 1 и 8 ч и закалкой при 950 °С. Термитную смесь составили порошки оксида железа (окалины) в количестве 80 мас. % и алюминия – 20 мас. %. Микроструктура полученной стали с карбидом титана в количестве 15 мас. % термитной смеси представлена на рис. 1.

Структура сплава после СВС представляет собой эвтектику с наличием дендритной составляющей, а также зернистых включений, кристаллизованных в округлые образования. В некоторых областях от этих образований по радиальным на-