

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

На правах рукописи



ЗОРЯ ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ С, N, O, H С ДЕФЕКТАМИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
В ГЦК МЕТАЛЛАХ НА ПРИМЕРЕ Ni, Ag, Al**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

Полетаев Г.М.

Барнаул – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
I ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С МЕТАЛЛАМИ	14
1.1 Взаимодействие примесей С, N, О с металлами.....	14
1.2 Диффузия примесных атомов С, N, О в металлах.....	21
1.2.1 Диффузия на и вблизи поверхности металлов.....	21
1.2.2 Диффузия примесных атомов в объеме металла.....	26
1.3 Взаимодействие примесных атомов С, N, О с дефектами в металлах	29
1.4 Взаимодействие водорода с металлами и сплавами.....	34
1.5 Процессы диффузии водорода в металлах	41
1.6 Взаимодействие водорода с дефектами.....	49
1.7 Постановка задачи	58
II ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	61
2.1 Теоретические основы и практика применения метода молекулярной динамики.....	61
2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия в системах металл – примесной атом С, N или О	74
2.2.1 Выбор ГЦК металлов для проведения исследований	74
2.2.2 Построение потенциалов.....	76
2.3 Определение потенциалов межатомного взаимодействия в системах металл–водород	83
2.3.1 Потенциалы для систем Pd-H и Ni-H.....	83
2.3.2 Проблема агрегации примесных атомов водорода в металлах в молекулярно-динамических моделях	89

III ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ В КРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛОВ.....	94
3.1 Энергия примесных атомов и вызванная ими деформация кристаллической решетки	94
3.2 Диффузия примесных атомов в идеальном кристалле металла.....	98
3.2.1 Механизм диффузии атомов водорода в ГЦК металлах и диффузионные характеристики.....	98
3.2.2 Диффузия примесных атомов С, N, О в металлах Ni, Ag, Al.....	107
3.3 Влияние упругой деформации кристаллической решетки на энергию связи и миграции примесных атомов.....	108
IV ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ.....	114
4.1 Взаимодействие с вакансией.....	114
4.2 Взаимодействие с вакансионными комплексами	122
4.3 Взаимодействие с собственным межузельным атомом.....	129
V ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИЕЙ	141
5.1 Моделирование движущейся краевой дислокации	141
5.2 Моделирование неподвижной краевой дислокации	146
5.3 Энергия связи примесного атома с краевой дислокацией.....	153
5.4 Диффузия примесных атомов вдоль ядра краевой дислокации.....	156
5.4.1 Энергия миграции примесных атомов вдоль частичной дислокации....	156
5.4.2 Диффузия атомов водорода вдоль дислокации в Pd и Ni.....	159
5.5 Скольжение краевой дислокации в условиях наличия примесных атомов.	161
VI ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С НАКЛОННЫМИ ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН	176
6.1 Границы зерен в металлах и зернограничная диффузия	176

6.2 Диффузия по наклонным границам зерен в зависимости от концентрации примесных атомов	186
6.3 Миграция границ зерен в металлах.....	203
6.3.1 Моделирование миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в никеле	210
6.3.2 Моделирование миграции границ наклона $\langle 110 \rangle$ в никеле.....	217
6.3.3 Миграция границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni ₃ Al....	220
6.3.4 Миграция границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в никеле в условиях одноосной деформации	223
6.4 Влияние примесных атомов на скорость миграции границ наклона	225
VII ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С ТРОЙНЫМИ СТЫКАМИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	233
7.1 Тройные стыки границ зерен в металлах	233
7.2 Влияние примесей на процесс кристаллизации в металлах	238
7.3 Диффузия вдоль тройных стыков в зависимости от содержания свободного объема в них и в условиях наличия примесей.....	249
7.4 Миграция тройных стыков в металлах	252
7.4.1 Моделирование миграции тройных стыков в Ni.....	256
7.4.2 Механизм миграции тройного стыка.....	260
7.4.3 Влияние примесных атомов на скорость миграции тройных стыков....	263
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	267
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	270
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	310

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Взаимодействие примесных атомов легких элементов с металлами имеет большой научный и технологический интерес. Наиболее распространенные среди них, водород, кислород, азот и углерод, участвуют во многих инженерных и естественных процессах диффузионного происхождения, обладают высокой химической активностью и уже при низких концентрациях сильно влияют на свойства металлов [1, 2]. Наличие этих примесей в металлах приводит к существенному повышению их механических характеристик, изменению электрических и магнитных свойств. Обладая малыми размерами, по сравнению с размерами атомов металла, примесные атомы легких элементов эффективно взаимодействуют с дефектами кристаллической решетки металлов, оказывая влияние на подвижность дефектов и возможность их трансформации. Важнейшими для практики проявлениями такого взаимодействия являются, например, влияние примесей и образуемых ими атмосфер Коттрелла и Сузуки на подвижность дислокаций в металлах и, тем самым, прочностные свойства [1, 3], или, например, выделение примесей на границах зерен, приводящее к торможению процессов роста зерен и рекристаллизации [1], что используется, например, для решения актуальной проблемы неустойчивости нанокристаллической структуры металлических материалов. Важным является также знание особенностей взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами: вакансиями, вакансионными кластерами, собственными межузельными атомами, ответственными, в частности, за процессы диффузионного характера и способность удерживать примеси.

Отдельно среди других атомов легких элементов располагается водород. Атомы водорода, обладая уникально малой массой и размерами по сравнению с другими атомами внедрения в металлах, имеют исключительно высокую диффузионную подвижность [4, 5]. Взаимодействие водорода с металлами

остаётся предметом интенсивного изучения на протяжении более чем ста лет [6]. С одной стороны, это обусловлено практическим интересом в использовании системы металл-водород: создание радиационноустойчивых материалов, фильтров для получения чистого водорода, в том числе для разделения изотопов, аккумуляция и хранение легких газов в металлах и сплавах, проблема транспортировки водорода. С другой стороны, это связано с нежелательным воздействием водорода на свойства материалов (охрупчивание, коррозия, распространение трещин) [7].

Степень разработанности темы. Ввиду высокой важности и долгой истории вопроса влияния примесных атомов на свойства металлов и сплавов, в настоящее время накоплен большой материал как по влиянию отдельных примесей легких элементов на конкретные свойства металлических материалов, так и по структурно-энергетическим аспектам примесных атомов в металлах на атомном уровне. Тем не менее, в связи со сложностью и многообразием данной темы, в настоящее время остаётся довольно много нерешённых вопросов, особое место среди которых занимают проблемы взаимодействия примесных атомов с различными дефектами кристаллической решётки на атомном уровне.

Цель работы заключается в определении с помощью метода молекулярной динамики структурно-энергетических характеристик и особенностей взаимодействия примесных атомов легких элементов C, N, O, H с различными дефектами кристаллической структуры ГЦК металлов на примере Ni, Ag и Al.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Моделирование примесных атомов H, C, O, N в идеальных ГЦК кристаллах металлов: определение структурных и энергетических характеристик, изучение механизма диффузии и получение диффузионных характеристик примесных атомов в кристаллах металлов.

2. Исследование взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами и их комплексами в металлах. Расчет энергии связи примесных атомов с дефектами и определение предпочтительных мест расположения примесных атомов в дефектах.

3. Изучение взаимодействия примесных атомов с краевыми дислокациями. Определение механизма торможения примесями движущихся краевых дислокаций в ГЦК металлах.

4. Исследование взаимодействия примесей с границами наклона, определение влияния примесей на диффузию вдоль границ наклона.

5. Исследование миграции границ зерен наклона и влияния на скорость и механизм миграции примесных атомов.

6. Изучение влияния примесных атомов на скорость движения фронта кристаллизации в металлах, определение механизма торможения кристаллизации примесями.

7. Исследование взаимодействия примесных атомов с тройными стыками границ зерен в металлах. Изучение влияния примесей на диффузию вдоль стыков, на скорость и механизм миграции тройных стыков.

Объекты исследования: атомы легких элементов С, N, O, H в кристаллической решетке и вблизи дефектов в ГЦК металлах Ni, Ag и Al.

Предмет исследования: процессы взаимодействия примесных атомов легких элементов С, N, O, H с различными дефектами кристаллической структуры ГЦК металлов на примере Ni, Ag и Al.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. В первой главе диссертации дается общий обзор экспериментальных и теоретических данных по теме взаимодействия примесных атомов легких элементов с металлами. Рассматривается влияние примесей на свойства металлов, современные представления о диффузии примесных атомов в металлах, взаимодействие примесей с различными дефектами кристаллической структуры. Первая часть главы посвящена примесям углерода, азота и кислорода, вторая часть – водороду. В конце первой главы сделана постановка задачи.

Вторая глава посвящена вопросу моделирования примесей в металлах на атомном уровне. В начале главы приводится описание методов компьютерного моделирования, большее внимание уделено методу молекулярной динамики. Приводится обоснование выбора ГЦК металлов для проведения исследований. В

заключительной части главы описывается процедура поиска потенциалов межатомных взаимодействий между примесными атомами и атомами металлов.

Третья глава диссертации посвящена исследованию методом молекулярной динамики структурно-энергетических характеристик и диффузии примесных атомов легких элементов в кристаллах металлов с ГЦК решеткой. В первой части главы приводятся результаты расчета энергии примесных атомов в рассматриваемых металлах и вызываемой ими деформации кристаллической решетки. Вторая часть посвящена исследованию диффузии примесных атомов в кристаллической решетке металлов. В заключительной части главы рассматривается вопрос влияния упругой деформации на энергию связи и миграции примесных атомов.

Четвертая глава посвящена исследованию взаимодействия примесных атомов легких элементов с точечными дефектами и их комплексами в ГЦК металлах. Для различных типов дефектов в рассматриваемых металлах получены значения энергии связи с примесными атомами, изучено влияние примесей на диффузионную подвижность и механизм миграции точечных дефектов.

Пятая глава диссертации посвящена молекулярно-динамическому исследованию взаимодействия примесных атомов легких элементов с краевыми дислокациями в ГЦК металлах Ni, Ag и Al. Рассматриваются вопросы, связанные с особенностями моделирования дислокаций в ГЦК кристаллах. Приводятся результаты расчетов энергии связи примесных атомов с дислокациями, энергии активации диффузии примесей вдоль ядер дислокаций. Заключительная часть главы посвящена влиянию примесных атомов на скорость и пороговое напряжение скольжения дислокаций в ГЦК металлах.

В шестой главе приводятся результаты исследования взаимодействия примесей с границами зерен наклона. Первая часть главы посвящена влиянию примесных атомов на диффузию по границам зерен, вторая – влиянию примесей на миграцию границ. Перед обеими частями главы сделаны литературные обзоры по соответствующим темам.

Седьмая глава диссертации посвящена исследованию влияния примесей на процесс кристаллизации в металлах, диффузию вдоль тройных стыков границ зерен и их миграцию. В первой части главы приводится литературный обзор о тройных стыках границ зерен в металлах. Приводятся результаты исследования влияния примесных атомов на процесс кристаллизации в металлах и диффузию вдоль тройных стыков. Вторая часть главы посвящена исследованию миграции тройных стыков и влиянию на скорость миграции примесных атомов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые с помощью метода молекулярной динамики в рамках одного подхода проведено исследование взаимодействия примесных атомов легких элементов (C, N, O, H) с различными дефектами кристаллической структуры в ГЦК металлах. Построены потенциалы Морзе для описания взаимодействий атомов легких элементов C, N, O с атомами металлов Al, Ag, Ni. Рассчитаны энергии связи примесных атомов с различными дефектами и найдены предпочтительные места расположения примесных атомов в рассматриваемых дефектах. Получены значения энергии активации диффузии примесных атомов в кристаллической решетке рассматриваемых металлов и вдоль ядер краевых дислокаций. Изучено влияние примесей на диффузионную подвижность точечных дефектов и диффузионную проницаемость границ зерен и их тройных стыков. Найдены зависимости порогового напряжения скольжения краевой дислокации в ГЦК металлах от концентрации примесных атомов. Определены атомные механизмы миграции границ наклона с осями разориентации $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и влияние на скорость их миграции концентрации примесных атомов. Выявлен механизм влияния примесных атомов на скорость движения фронта кристаллизации в металлах.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы для развития теоретических представлений о взаимодействии примесных атомов легких элементов с дефектами в металлах, для создания математических моделей скольжения дислокаций, диффузии, миграции границ зерен, кристаллизации, учитывающих закономерности и

количественные характеристики, найденные в настоящей работе. Построенные в настоящей работе потенциалы могут быть использованы в дальнейших исследованиях с помощью компьютерного моделирования взаимодействия примесей с металлами.

Практическая значимость работы состоит в том, что эффективность предложенных научно-исследовательских решений подтверждена справками о промышленном внедрении результатов диссертационной работы (Приложение 1, 2). Кроме того, некоторые результаты диссертационной работы использованы в качестве демонстрационного материала для студентов физических специальностей на курсах профессиональной переподготовки, на их базе созданы работы для лабораторного практикума, что подтверждено справкой об использовании результатов в учебном процессе (Приложение 2).

Методология диссертационного исследования. Изучение особенностей взаимодействия примесных атомов с дефектами кристаллической решетки на атомном уровне с помощью реальных экспериментов в настоящее время затруднительно ввиду необходимости исследования динамики структуры на атомном уровне. Для решения поставленных в работе задач наиболее эффективным методом является компьютерное моделирование, в частности, метод молекулярной динамики, который позволяет не только исследовать атомную структуру материалов и с удовлетворительной точностью рассчитывать структурно-энергетические характеристики различных дефектов, но и изучать в динамике процессы, происходящие на атомном уровне, с использованием разнообразных наглядных визуализаторов.

Решение указанных вопросов с помощью реальных экспериментов в настоящее время весьма затруднительно, поскольку для этого необходимы исследования динамики структуры на атомном уровне. В данном случае наиболее эффективным оказывается применение метода компьютерного моделирования, который позволяет с достаточной точностью в рамках модели учитывать и контролировать параметры исследуемого явления, изучать в динамике процессы,

протекающие на атомном уровне с использованием различных наглядных визуализаторов структуры.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Рассчитаны энергии связи примесных атомов с различными дефектами кристаллической структуры в Ni, Ag, Al: вакансиями, бивакансиями, тетраэдрами дефектов упаковки, собственными межузельными атомами, частичными и вершинными дислокациями. Найдены предпочтительные места расположения примесных атомов в данных дефектах.

2. Найдены зависимости порогового напряжения скольжения дислокации в ГЦК металлах от концентрации примесных атомов. Основной причиной роста порогового напряжения при введении примесей в рассмотренных системах является закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями.

3. Примеси в большинстве случаев приводят к увеличению коэффициента самодиффузии по границам зерен, что обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникают дополнительные искажения и свободный объем. При этом чем меньше изначально граница зерен содержит свободного объема, тем сильнее примеси оказывают влияние на самодиффузию вдоль нее.

4. Миграция границ наклона сопровождается согласованным разделением структуры зерна, в сторону которого происходит миграция, на области одинаковой формы и размера, поворачивающиеся на угол разориентации до достижения кристаллической ориентации другого зерна. Размер областей зависит от угла разориентации и для малоугловых границ равен расстоянию между соседними дислокациями. Образование и поворот данных областей связан с расщеплением и скольжением зернограницных дислокаций.

5. Примесные атомы эффективно снижают миграционную подвижность границ, что связано с положительной энергией связи примесных атомов с границами, а в случае атомов углерода еще и с тенденцией образования агрегатов

из атомов углерода, которые, закрепляясь на границе зерен, становятся эффективными стопорами, препятствующими ее перемещению.

б. Наличие примесей приводит к существенному замедлению скорости фронта кристаллизации. При этом чем выше локальная деформация кристаллической решетки, которую вызывают атомы примеси, тем меньше скорость фронта кристаллизации.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, проведении исследований взаимодействия примесных атомов с дефектами кристаллической решетки на атомном уровне, анализе, обработке и обобщении результатов исследований, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, подготовки публикаций по теме диссертации.

Достоверность результатов обеспечивается применением известных и апробированных методик (метод молекулярной динамики), их физической непротиворечивостью, сравнением результатов с данными других авторов (там, где это возможно).

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: XIV международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (2016); IV Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Барнаул (2016); Научные чтения им. И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов», Москва (2016); VII международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва (2017); XV международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (2018); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы - 2018» (УМЗНМ-2018), Уфа (2018); Научные чтения им. И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов», Москва (2018); VI Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Барнаул (2018); II Международная научно-практическая конференция «Наука и инновационные разработки - Северу», Мирный (2019); VII Российско-Казахстанская молодежная

научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии», Барнаул (2019); XVI международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 69 статьи, из которых 52 – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, в том числе 31 – в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты 3.4820.2017/8.9, FZMM-2020-0002) и РФФИ (проекты №14-02-98000-р_сибирь_a, №16-48-190182 р_a).

I ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С МЕТАЛЛАМИ

1.1 Взаимодействие примесей С, N, O с металлами

Взаимодействие примесных атомов с металлами представляет большой научный и практический интерес, который имеет широкую область применений в материаловедении. Водород, кислород, азот и углерод характеризуются большим распространением в природе. Они участвуют во многих искусственных и естественных процессах диффузионного происхождения, обладают высокой химической активностью и уже при низких концентрациях оказывают сильное влияние на свойства металлов [8, 9].

Атомы С, N, O имеют малые размеры по сравнению с атомами металла, в связи с этим могут занимать междоузлия в кристаллической решетке металла, образуя фазы внедрения [10]. Данные о радиусах атомов С, N, O разнятся в литературе и, как правило, зависят от того, в какой связи участвуют. Обычно это 0,76–0,77 Å для С, 0,70–0,75 Å для N и 0,60–0,68 Å для O [1, 2, 9, 11]. Н, С, N, O – основные элементы, участвующие в образовании фаз внедрения и в то же время главные элементы органической химии и живой материи [1]. Атомы С, N, O имеют одни из самых высоких значений электроотрицательности, то есть способности притягивать к себе электроны при образовании химической связи: С – 2,55, N – 3,04, O – 3,44 (наряду с такими элементами, как F (3,98), Cl (3,16), Br (2,96), I (2,66), S (2,58)) [2, 12].

Упрочнение металлических изделий, прежде всего сталей, внедрением в них атомов легких элементов имеет долгую историю. В настоящее время в металлургии и металловедении наметилось интересное противоречие при постановке исследовательских задач, связанное с необходимостью, с одной стороны, вводить дефекты внедрения в металл и, с другой стороны, удалять их из металла. Первое вызвано требованием повышения прочности, жаростойкости,

сопротивления ползучести, второе – необходимостью получения сверхчистых сплавов, применяемых во многих новых областях науки и техники [1]. Появление атомов С, N, O в металлах может быть как желательным, так и нежелательным (в связи с охрупчиванием и развитием трещин) явлением, сопровождающим технологический процесс. Для специального введения атомов легких элементов в металлы или даже для получения химических соединений с ними (карбидов, нитридов, оксидов) в настоящее время используются различные технологии. В частности, широко используется выдерживание металлического порошка или проволоки в атмосфере того или иного газа [10, 13 – 15]. Варьированием температуры и давления газа достигается различная степень насыщения металла атомами внедрения. Таким же образом производят обработку поверхности металлов. В настоящее время распространена технология азотирования поверхности – азот вводится в поверхность металла в результате выдержки при высокой температуре в среде аммиака (химико-термическая обработка) или с помощью плазменного напыления ионов азота [13].

Для введения углерода в металлы распространены технологии цементации; смешивания графита и расплава металла; смешивания порошков металла и графита, их нагревание совместно с прессованием (горячее прессование), выделение карбидов при электролизе и другие [1, 16].

В ГЦК, ГПУ и ОЦК решетках металлов примесные атомы С, N, O, согласно многочисленным исследованиям, занимают октаэдрические пустоты (рисунок 1.1) [1, 9, 17 – 25], в которых, как известно, сосредоточено наибольшее количество свободного объема кристаллической решетки.

Несмотря на очень большие энергии диссоциации молекул N_2 (941,6 кДж/моль [26]), O_2 (493,57 кДж/моль [11]) и разрыва связи С-С в графене (715,92 кДж/моль [17]), атомы С, N, O в кристаллической решетке металла пребывают в атомарном состоянии. Дело в том, что на поверхности и внутри металлов ковалентные связи С-С, N-N и O-O значительно ослабляются и разрываются в результате тепловых колебаний атомов [20, 27 – 33].

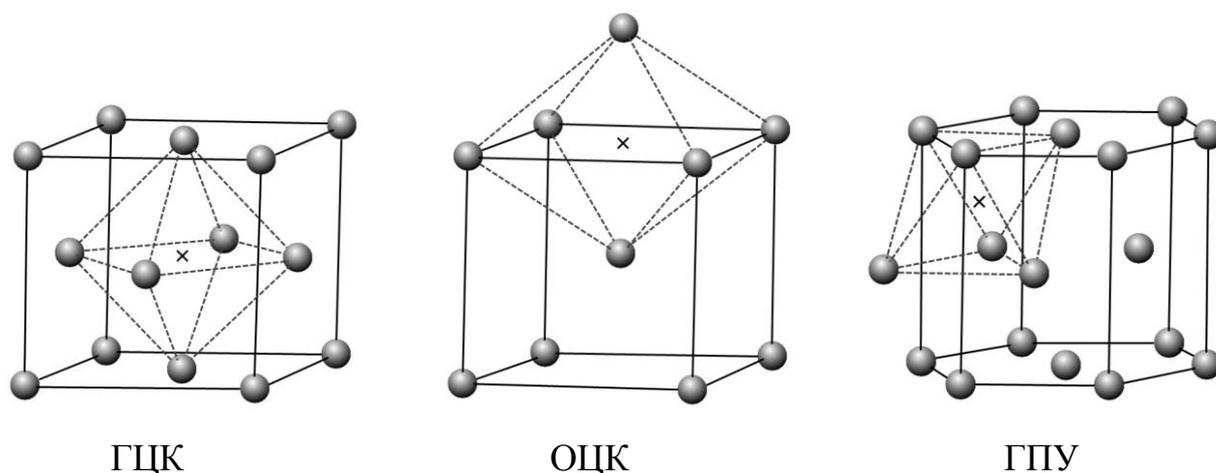


Рисунок 1.1 – Октаэдрические междуузлия в ГЦК, ОЦК и ГПУ кристаллических решетках

Атомы малого радиуса диффундируют с поверхности внутрь металлов, однако при этом, образуя прочные связи с металлической матрицей, формируют приповерхностный слой карбидов, нитридов или оксидов, который препятствует дальнейшему проникновению примесных атомов вглубь металлов [13, 14, 27]. В связи с этим, примеси С, N, O гораздо лучше растворяются в жидких металлах. Вместе с этим, растворимость С, N, O сильно зависит от самого металла: типа и параметра кристаллической решетки, электроотрицательности [1, 2].

В [1] отмечается, что растворимость углерода, азота и кислорода зависит от кристаллической структуры металла-растворителя: как правило, растворимость в металлах с плотноупакованной решеткой (ГЦК, ГПУ) выше, чем в металлах с ОЦК решеткой. Кроме этого, в [1] отмечается, что в случае сопоставимых структур растворимость в том же металле возрастает в порядке С-N-O.

В [2], помимо соотношения радиуса атомов металла и примеси, указывается на важность учета их электроотрицательностей. Чем ниже электроотрицательность металла, тем выше тенденция к взаимодействию с легкими элементами и образованию с ними более прочных ковалентных связей.

Увеличить растворимость С, N, O в металлах можно, согласно [1, 13], повышением давления газа (в случае N и O) и температуры, при которой

происходит процесс, а также добавлением специальных примесей, повышающих растворимость.

Основной энергетической характеристикой растворения примеси в металле является энергия растворения – энергия, которую необходимо затратить, чтобы поместить примесный атом в рассматриваемый металл с учетом разрыва химических связей в исходной молекуле (N_2 , O_2 или связей в графите, графене). Эти значения в большинстве случаев получают с помощью первопринципных расчетов. Например, энергия растворения С в Ni из разных источников: 0,8 эВ [20], 0,93 эВ [17], 0,47 эВ [21], 0,43 эВ [18, 34]. Следует обратить внимание на высокую погрешность определения энергии – значения в разных работах могут отличаться в два раза. Для растворения С в ОЦК Fe имеются следующие данные: 1,22 эВ [23], 1,1 эВ [35]. В ГЦК Fe энергия растворения углерода существенно меньше: 0,3 эВ [23], 0,36 эВ [36], 0,12 эВ [37]. В Pd, например, энергия растворения атомов кислорода отрицательна: -0,14 эВ [38], -0,18 эВ [39].

Примеси С, N, O даже в небольших количествах сильно влияют на свойства металлов: изменяются как механические, так магнитные и электрические свойства металлов. Например, в [1] говорится, что во многих случаях меру растворимости примесей легких элементов можно оценивать по возрастанию удельного электросопротивления.

Наличие примесей С, N, O приводит к значительному повышению твердости, ударной вязкости, предела текучести [13, 25, 40-42]. В большинстве случаев это относится к поверхности металлов, где обычно в результате насыщения примесными атомами имеется наиболее высокая их концентрация (рисунок 1.2).

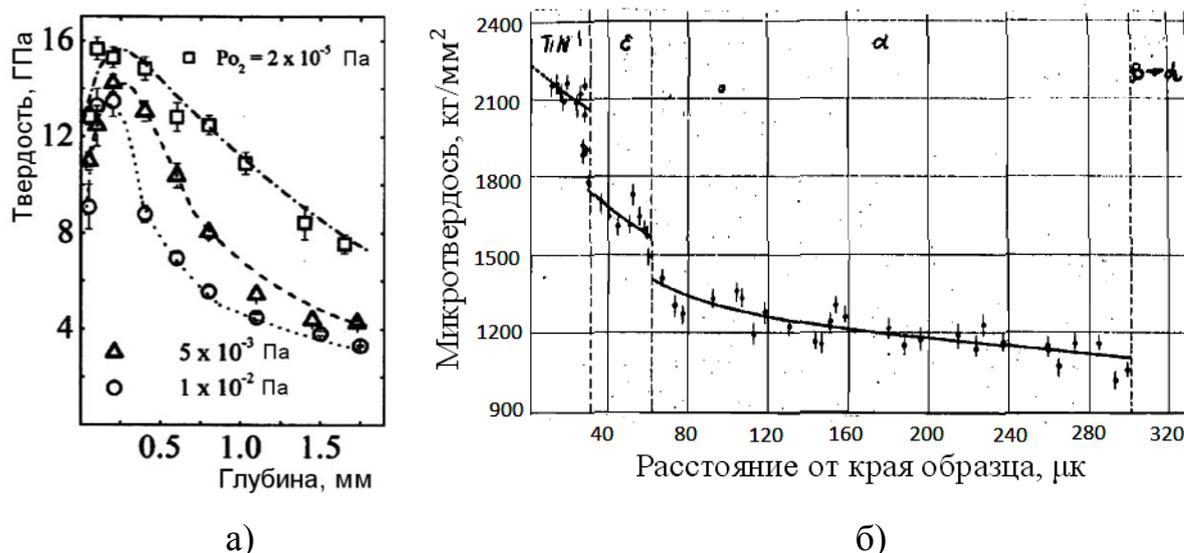


Рисунок 1.2 – Распределение микротвердости по толщине вблизи поверхности:
 а) стали, обработанной кислородом при разном давлении [40]; б) азотированного титана (температура азотирования 1610 °С, время 2 ч) [43]

Вместе с положительными свойствами нередко упоминаются и отрицательное влияние примесей легких элементов. В особенности это относится к перенасыщенным растворам, когда концентрация примеси достигает величин, превышающих равновесные значения. В этом случае, в результате процессов выделения избыточной примеси из металла-матрицы различными путями (как правило, через поверхности раздела) происходит снижение прочности и пластичности, повышается хрупкость [1, 13, 22]. В некоторых случаях отмечается, если процесс происходил при температурах выше температуры плавления металла, образование пористости, что является негативным фактором, например, в технологии сварки [13, 22].

При достаточно высокой локальной концентрации примесных атомов С, N, О последние, формируя правильную сверхрешетку вместе с атомами металлической матрицы, образуют, так называемые, фазы внедрения. Фазы внедрения играют в современной технике важную роль. Закаленная сталь, твердые сплавы, упрочненные методами цементации и азотирования поверхностные слои металлических изделий, тугоплавкие и коррозионностойкие

изделия из карбидов, боридов, силицидов – все это в основном представляет собой фазы внедрения.

В широком смысле слова термин «фазы внедрения» (по-английски – *interstitial alloys*) объединяет широкий круг фаз с родственными структурами, образующимися в результате внедрения неметаллических атомов относительно малых размеров (H, O, N, C, B, Si) в междоузлия кристаллических решеток металлов [1].

Нитриды и карбиды во многих отношениях близки по свойствам, структуре (у металлов начальных групп, например, и те и другие обладают металлической природой, высокими температурами плавления, твердостью) и по сфере применения [1]. Существуют, однако, и важные различия, которые в значительной степени связаны с различием валентности азота и углерода. Поскольку атом азота трехвалентен, а атом углерода четырехвалентен, прочность связи между атомом металла и атомом неметалла в нитридах оказывается более низкой [1]. Кислород, в отличие от углерода и азота, имеет большую электроотрицательность и склонность к образованию ионной связи.

Необходимым, хотя и не достаточным, условием образования фаз внедрения является благоприятное соотношение размеров атомов взаимодействующих элементов, которое определяется правилом Хэгга [1, 2, 22]. Согласно правилу Хэгга, если отношение радиуса атома неметалла к радиусу атома металла r_x/r_m меньше критического значения 0,59, возникают простые структуры, в которых атомы неметалла можно рассматривать как «вставленные» в решетку атомов металла. При этом решетка металла играет доминирующую роль и принадлежит к одному из структурных типов, характерных для самого металла: ГЦК, ГПУ, ОЦК (например, самые прочные и тугоплавкие карбиды и нитриды имеют структуру типа NaCl). При величине отношения радиусов r_x/r_m больше 0,59 образуются более сложные структуры.

Необычные свойства карбидов и нитридов представляют собой большой практический интерес. Одним из важнейших их свойств является очень высокая твердость, эти соединения принадлежат к числу самых твердых [1, 22, 44, 45].

Микротвердость многих карбидов колеблется в пределах от 2000 до 3000 кг/мм², что близко к значениям микротвердости сапфира и алмаза [1]. В связи с этим карбиды широко используются в режущих инструментах и для получения износостойчивых деталей. Нитриды, как правило, обладают несколько меньшими значениями твердости [1, 46].

Другими необычными и практически полезными свойствами фаз внедрения являются очень высокие температуры плавления, жаростойкость и жаропрочность. Некоторые карбиды плавятся или разлагаются при температурах выше 3000 °С, а такие карбиды как HfC и TaC имеют температуры плавления (3890 и 3985 °С соответственно) близкие даже к температуре возгонки графита [1, 22, 46, 47].

Кроме этого, для многих карбидов и нитридов отмечается высокое сопротивление износу, окислению и коррозии [46, 48], что дополнительно делает их привлекательными для практического использования в качестве защитных покрытий металлических изделий.

Области применения фаз внедрения широки и многообразны. Карбиды используются главным образом в следующих областях [1]:

1) как вторичные фазы в сталях с целью повышения твердости и прочности, что связано не столько с высокой твердостью самих карбидов, сколько с механизмом их выделения и влиянием дисперсных карбидов на закрепление дислокаций;

2) в твердых сплавах для изготовления режущего инструмента, защитных покрытий деталей, испытывающих большие фрикционные нагрузки и т.д.;

3) в современных материалах для работы при высоких температурах, например, жаропрочных сплавах для реактивных двигателей и космических аппаратов, для получения конструкционной керамики.

Нитриды находят практическое применение приблизительно в тех же областях, что и карбиды, однако сфера их применения более ограничена. Это ограничение связано в основном с их структурными особенностями и меньшей устойчивостью [1].

Исключительная технологическая и научная значимость карбидов и нитридов определяется уникальным сочетанием их экстремальных термомеханических свойств, радиационной и химической стойкостями, а также необычными электрофизическими и магнитными характеристиками. Так, карбиды тантала и гафния – наиболее тугоплавкие из известных веществ [47]. Очень важную роль играет карбид вольфрама, использующийся как компонент жаростойких и твердых сплавов, для получения износостойких покрытий и изготовления тугоплавких тиглей [49]. Карбид железа Fe_3C (цементит) – важнейший компонент чугуна и углеродистых сталей [47]. Внимание исследователей привлекают также нитриды 3d–5d-металлов благодаря комплексу их электронных, магнитных, оптических свойств, наличию у них низкотемпературной сверхпроводимости [47].

1.2 Диффузия примесных атомов С, N, О в металлах

1.2.1 Диффузия на и вблизи поверхности металлов

Несмотря на высокие значения энергии связи атомов С, N, О в исходных молекулах (графен – 7,42 эВ [17], N_2 – 9,76 эВ [26], O_2 – 5,12 эВ [11]), на поверхностях металлов они легко разрываются под действием тепловых колебаний атомов. Это происходит вследствие значительного ослабления ковалентных связей в данных молекулах при взаимодействии с поверхностью металлов [20, 28 – 32, 44]. Энергия связи атомов в адсорбирующихся молекулах падает в десятки раз и составляет на поверхностях металлов всего десятые доли эВ. Например, согласно экспериментальным данным [50], энергия связи атомов азота в молекуле N_2 на поверхностях Fe (100) и Fe (111) падает до 0,33 и 0,25 эВ соответственно. Согласно теоретическим первопринципным расчетам, на поверхности V (110) энергия связи атомов азота в N_2 имеет значение 0,4 эВ [28], а на поверхности Ru (100) – 0,37 эВ [51, 52]. На рисунке 1.3 изображен пример этапов диссоциации двухатомных молекул на поверхности металла,

представленный в работе [51], в которой изучалась диссоциация молекул N_2 на поверхности Ru (100).

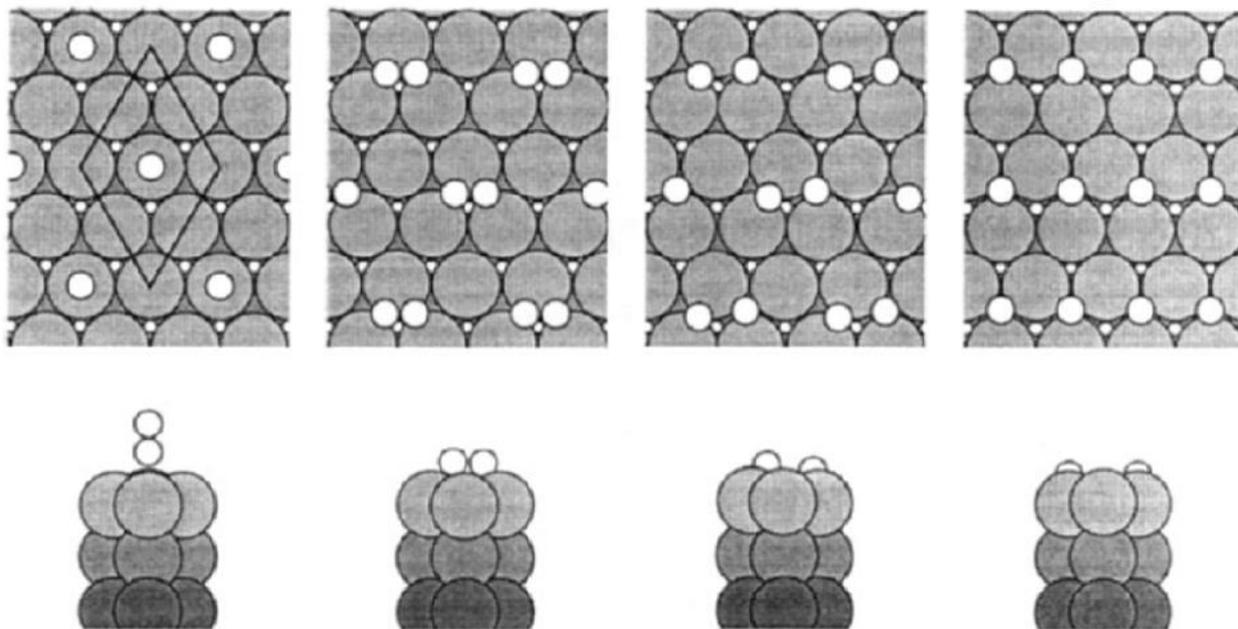


Рисунок 1.3 – Этапы диссоциации двухатомных молекул на поверхности металла [51]

Естественно, различные металлы сорбируют молекулы газов по-разному. В [27] отмечается, что, например, Cu и Ag практически не адсорбируют азот, Fe, Ni – слабо, в то же время кислород образует сразу несколько атомных слоев на поверхностях таких металлов, как Ti, V, Nb, Ta.

Адсорбированные атомы располагаются на поверхности металлов в «ямках» кристаллической решетки [5, 20, 50, 53, 54]. Отмечается, что чем глубже ямки на поверхности, тем, как правило, ниже энергия адатома. Например, в [20, 28] с помощью первопринципных расчетов показано, что энергия связи атомов углерода и азота выше с поверхностью Fe (100), чем Fe (110) или (111).

Адсорбированные атомы легких элементов образуют на кристаллической поверхности металлов кластеры с правильной решеткой в соответствии с типом решетки металла [7, 20, 54]. В работе [54], например, где экспериментально изучалась адсорбция кислорода на поверхности Al (111), показано, что адатомы кислорода образуют островки-кластеры с гексагональной упаковкой, повторяющей упаковку поверхности (111). На рисунке 1.4 приведен пример

фотографии поверхности Al (111) с адсорбированными атомами кислорода, полученной с помощью электронного микроскопа, и схематическое изображение островка-кластера из работы [54].

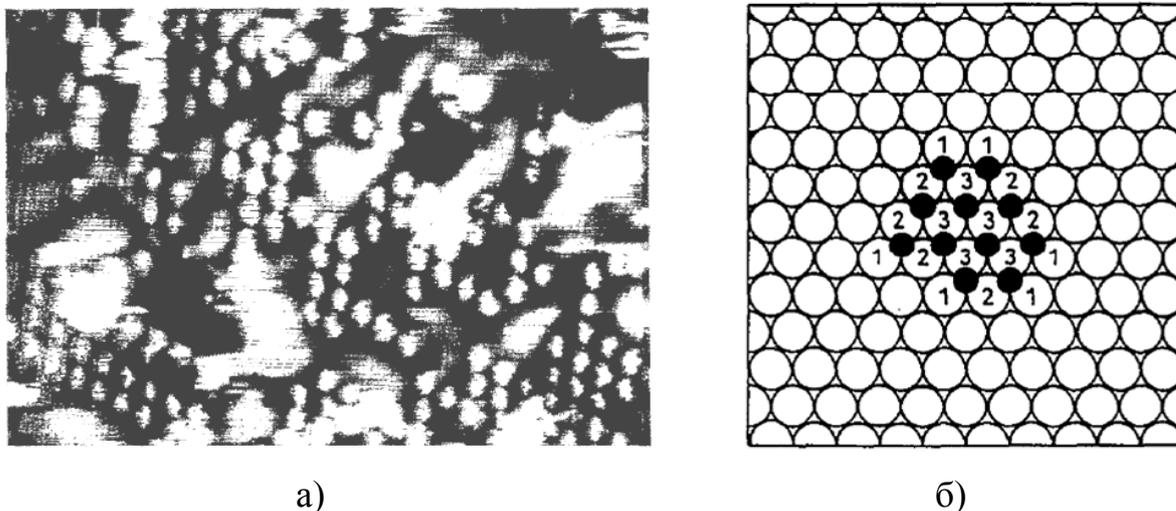


Рисунок 1.4 – Пример фотографии поверхности Al (111) с адсорбированными атомами кислорода, полученной с помощью электронного микроскопа (а), и схематическое изображение островка-кластера из адсорбированных атомов кислорода (б) [54]

В [27] предлагается эмпирическое правило, согласно которому адсорбированный слой из атомов легких элементов образуется на поверхности металла при комнатной температуре, если отношение теплоты растворения ΔH_S к энергии активации объемной диффузии примесного атома в металле Q отрицательно и меньше единицы. С уменьшением температуры вероятность образования адсорбционного слоя повышается. В таблице 1.1 приведены отношения $\Delta H_S/Q$ из работы [27] для случаев взаимодействия азота и кислорода с некоторыми металлами.

Таблица 1.1 – Отношения $\Delta H_S/Q$ из работы [27] для случаев взаимодействия азота и кислорода с некоторыми металлами

Металл	N	O
Ti, Zr, Hf	-1,7	-2,6
V, Nb, Ta	-1,3	-3,5

Продолжение таблицы 1.1

Металл	N	O
Mo, W	+1	-2,4
Fe, Ni, Re	+0,4	-1,6
Cu, Ag	+...	-0,5, +1

В результате тепловых колебаний адатомы легких элементов могут проникать с поверхности вглубь кристаллической решетки металлов. Однако в данном случае имеются интересные особенности. В работах [20, 28] с помощью первопринципных расчетов показано, что энергия одиночного адатома на поверхности ниже, чем в приповерхностной октаэдрической поре, т.е. адатому энергетически выгоднее находится на поверхности, а не внутри металла.

В [20, 28] приведены данные, согласно которым энергия активации перехода примесного атома углерода или азота с поверхности в приповерхностную октапору выше, чем энергия активации диффузии примесного атома в объеме металла (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Энергия активации перехода примесного атома углерода и азота с поверхности в приповерхностную октапору E_a и энергия активации диффузии примесного атома в объеме металла Q [28]

Система	E_a , эВ	Q , эВ
C / Fe (100)	1,47	0,86
C / Fe (110)	1,18	
N / Fe (100)	1,80	0,72
N / Fe (110)	1,50	
N / V (110)	1,39	1,10

В [20] было также получено, что активационный барьер перехода одиночного атома углерода с поверхности Fe (100) в приповерхностную октапору сравнительно высок (1,4 эВ), что делает подобную миграцию маловероятной. Но, в то же время в [20] было показано, что если рассматривать переход не

одиноким атомом углерода, а из моноатомного кластера на поверхности, т.е. из адсорбционного слоя, активационный барьер снижается практически в два раза (0,75 эВ). Другими словами, моноатомный слой адсорбированных атомов легких элементов существенно снижает активационный барьер диффузии примесных атомов с поверхности вглубь металла.

При насыщении большинства металлов углеродом, азотом или кислородом вблизи поверхности сначала образуется слой карбидов, нитридов или, соответственно, оксидов, который, с одной стороны, препятствует проникновению примесных атомов с поверхности вглубь металла, а, с другой, сам же является источником поступления примесных атомов в объем металла [13, 14, 21, 43].

Согласно традиционным представлениям, на первоначальном этапе насыщения металла С, N или O осуществляются два основных механизма взаимодействия примесных атомов с металлом: образование твердого раствора примеси в металле и образование химических соединений (карбидов, нитридов и оксидов). Считают, что в первом случае насыщение происходит в результате реализации атомной диффузии, во втором – реакционной диффузии.

Следует отметить, что под атомной диффузией понимается перемещение атомов одного вещества в кристаллической решетке другого [55]. В этом случае образуется твердый раствор с решеткой металла-растворителя. Следствием такого определения диффузии является ограничение максимальной концентрации диффундирующего элемента его предельной растворимостью в металле-растворителе при данной температуре диффузионного процесса.

При раскрытии же содержания реакционной диффузии существует некоторое разногласие. Во-первых, реакционной диффузией называют процесс образования при насыщении сверх предельной растворимости новых фаз, имеющих иную решетку, чем решетка металла-растворителя [14]. При таком ходе процесса насыщения атомная диффузия переходит в реакционную диффузию и различие между ними весьма условное. Во-вторых, под реакционной диффузией понимается образование химического соединения при

соприкосновении двух элементов непосредственно на их границе и независимо от взаимной растворимости [55].

1.2.2 Диффузия примесных атомов в объеме металла

В таблице 1.3 приведены значения энергии активации диффузии примесных атомов С, N, О в различных металлах. Как можно видеть, разброс некоторых данных довольно высок и может достигать десятков процентов, что говорит о потребности уточнения данных и накопления новых.

Второе, на что следует обратить внимание, это сравнительно высокие значения энергии активации миграции примесных атомов, которые в большинстве случаев даже выше энергии активации миграции вакансии в чистом металле (например, энергия миграции вакансии, согласно разным данным, в Ni – 0,85-1,46 эВ, в Cu – 0,60-1,08 эВ [56-59]. Высокая энергия миграции говорит о сравнительно невысокой подвижности примесных атомов С, N, О в чистых металлах.

Таблица 1.3 – Энергия активации диффузии примесных атомов С, N, О в различных металлах

Система	Кристаллическая решетка	Энергия активации диффузии Q , эВ	Источники
C / Fe	ОЦК	0,86	[28]
		0,82	[23]
		0,88	[60]
		0,86	[61]
C / γ -Fe	ГЦК	1,40	[61]
		1,52	[23]
		1,53	[62]
N / Fe	ОЦК	0,72	[28]
		0,77	[63]
C / Ti	ГПУ	1,32	[64]
		2,08	[65]
N / Ti	ГПУ	2,32	[64]
		2,94	[66]
O / Ti	ГПУ	2,08	[64]
		2,12	[67]
		2,08	[66]
		2,26	[66]

Продолжение таблицы 1.3

Система	Кристаллическая решетка	Энергия активации диффузии Q , эВ	Источники
C / Zr	ГПУ	1,32	[64]
		1,58	[66]
N / Zr	ГПУ	2,50	[64]
O / Zr	ГПУ	1,98	[68]
		2,06	[69]
		1,91	[66]
		2,44	[66]
		1,91	[70]
O / β -Zr	ОЦК	1,22	[71]
C / Hf	ГПУ	1,73	[66]
N / Hf	ГПУ	2,51	[64]
O / Hf	ГПУ	2,2	[72]
C / Ni	ГЦК	1,49	[66]
		1,62	[18]
		1,64	[19]
		1,75	[66]
C / Co	ГПУ	1,67	[66]
N / V	ОЦК	1,10	[28]
N / W	ОЦК	0,72	[9]
O / Cu	ГЦК	0,59	[66]
		0,61	[66]
O / Pd	ГЦК	1,61	[61]
		1,07	[38]

Из приведенных в таблице 1.3 данных можно заметить влияние типа кристаллической решетки металла на подвижность примесных атомов. В ОЦК решетке диффузия примесных атомов протекает легче – энергия активации ниже, что, видимо, связано с более рыхлой структурой ОЦК решетки.

Для разных примесных атомов, С, N или O, энергии активации, в целом, имеют близкие значения. Для ГПУ металлов Ti, Zr, Hf отмечается уменьшение подвижности примесных атомов в последовательности С-О-N. Однако такая последовательность не всегда соблюдается для других металлов.

В работе [8] авторы предложили простую эмпирическую формулу, позволяющую примерно рассчитать энергию активации миграции примесных атомов С, N, O в металлах:

$$Q = \frac{3}{4} Z k T_m, \quad (1.1)$$

где Z – координационное число (число ближайших соседей), которое равно 8 для ОЦК и 12 для ГЦК и ГПУ решеток;

k – постоянная Больцмана;

T_m – температура плавления металла.

Формула 1.1 позволяет проводить весьма упрощенные расчеты, поскольку не учитывает такие важные параметры, как соотношение размеров атомов металла и примеси, а также прочность химической связи, которую можно косвенно оценить через разность электроотрицательностей атомов металла и примеси.

В [11] отмечено, что в ГПУ металлах наблюдается анизотропия диффузии примесей в зависимости от кристаллографических направлений. В [70] показано, что коэффициент анизотропии диффузии в α -Zr при температуре 670 К ($D_{\parallel c}/D_{\perp c}$) равен 0,1.

С ростом концентрации примеси в металле примесные атомы начинают взаимодействовать друг с другом и оказывать влияние на общий коэффициент диффузии примеси в металле. В работе [73], например, установлено, что в пределах ошибки эксперимента кислород в количестве до 3,11% не оказывает значительного влияния на коэффициент диффузии кислорода в α -Zr. В [71] отмечено, что в случае диффузии кислорода в β -Zr значение этого параметра гораздо меньше и составляет примерно 0,6%.

Атомный механизм диффузии примесных атомов С, N, O заключается в переходе примесного атома из одной октаэдрической поры кристаллической решетки в другую. В [25] с помощью первопринципных подходов вычислены активационные барьеры для перехода атома O в Ti по различным возможным путям. Показано, что в ГПУ кристаллической решетке атому кислорода энергетически выгоднее переходить из одной октапоры в другую через промежуточную позицию: либо через позицию «краудион», либо через

гексагональную позицию. Авторами работы [9] исследовался атомный механизм диффузии атома O в W. Расчеты, проведенные в [9] показали, что в ОЦК решетке вольфрама атому кислорода энергетически выгоднее переходить из одной октапоры в другую пересекая тетраэдрическую пору.

1.3 Взаимодействие примесных атомов C, N, O с дефектами в металлах

Дефекты кристаллической решетки металлов являются, как правило, эффективными «ловушками» примесных атомов легких элементов. Энергия связи примесного атома с дефектом, то есть работа, которую нужно совершить, чтобы удалить примесной атом из дефекта в чистый кристалл, положительна и в большинстве случаев, особенно для вакансий, дислокаций и границ зерен, сравнительно высока, что говорит о высокой тенденции примесных атомов закрепляться на таких дефектах в процессе диффузии по кристаллической решетке металла. Например, для энергии связи атома углерода с вакансией в Fe (ОЦК решетка) в литературе приводятся следующие значения: 0,41 эВ [74], 0,85 эВ [75], 0,90 эВ [23], 1,05 эВ [76], 1,1 эВ [60]. Как видно из приведенных данных, разбег значений довольно большой: от 0,41 до 1,1 эВ. Для γ -Fe с ГЦК решеткой энергия связи примесного атома углерода с вакансией имеет меньшее значение: от 0,37 эВ [37] до 0,67 эВ [23]. Для энергии связи атома N с вакансией в W (ОЦК) в [9] получено значение 1,40 эВ.

Собственные межузельные атомы нечасто рассматриваются как эффективные ловушки примесных атомов, тем не менее, согласно расчетам, проведенным в [23, 77], они могут также иметь достаточно высокую энергию связи с примесями, близкую к энергии связи примеси с вакансией. Для ОЦК Fe получены значения: 0,56 эВ [77], 0,68 эВ [23]. Вместе с этим, в работе [63], напротив, получено отрицательное значение: $-0,19$ эВ, то есть в этом случае собственные межузельные атомы не притягивают, а, наоборот, отталкивают

примесные атомы. Для ГЦК железа, то есть γ -Fe, в [23] для энергии связи атома углерода с межузельным атомом было получено значение 0,58 эВ.

В [78] по характеристикам внутреннего трения была проведена оценка энергии связи атомов кислорода с дислокациями в цирконии. Было получено значение 0,5 эВ. Вообще, явление закрепления примесных атомов на дислокациях имеет большое значение в теории прочности и пластичности. Примесный атом, имея высокую энергию связи с дислокацией, является стопором для дислокации – для движения дислокации, помимо обычного активационного барьера скольжения дислокации, необходимо совершить дополнительную работу по разрыву связи дислокация – примесный атом.

Из-за положительной энергии связи с дислокациями, примесные атомы имеют тенденцию закрепляться на дислокациях, образуя, так называемую, атмосферу Коттрелла [3, 79]. При движении краевая дислокация пытается увлечь за собой осевшие на ней примесные атомы. Однако, в отличие от скользящей дислокации, атмосфера Коттрелла может перемещаться только диффузионным путем. Она может перемещаться вместе с дислокацией только при высоких температурах и очень маленьких скоростях скольжения дислокации. Сила притяжения атмосферы и дислокации тормозит последнюю, если она начинает увеличивать скорость скольжения выше предела, когда атмосфера начинает отставать. Скорость скольжения в этом случае определяется скоростью миграции примесных атомов. Наиболее ярким примером движения дислокаций с атмосферами Коттрелла является ползучесть металла [3].

При повышенных скоростях деформации или недостаточно высоких температурах атмосфера Коттрелла не успевает за дислокацией и удерживает ее. В этом случае для движения дислокации она должна оторваться от атмосферы. Для этого необходим определенный уровень напряжений, создаваемых внешней нагрузкой. Если напряжения недостаточны, дислокация остается неподвижной, то есть закрепленной атмосферой. Даже при малых добавках (0,01 – 0,001%) атомы примесей и легирующих элементов за счет образования атмосфер Коттрелла

способствуют большому упрочнению металла, что используется в практике [1, 3, 11].

В металлах с ГЦК кристаллической решеткой дислокации расщепляются на частичные, между которыми образуется дефект упаковки. Из-за положительной энергии связи примесных атомов с дефектом упаковки примесные атомы закрепляются на дефекте упаковки, блокируя всю систему из пары частичных дислокаций. Такая атмосфера называется атмосферой Сузуки. Повышение концентрации примесных атомов вызывает уменьшение энергии дефекта упаковки и увеличение его ширины. Из-за большой площади дефекта упаковки атмосферы Сузуки насыщаются атомами примеси или легирующего элемента при больших концентрациях этих атомов (1% и выше). Именно при этих концентрациях атмосферы Сузуки проявляют тормозящее действие. Термические флуктуации не могут разблокировать растянутую дислокацию из-за большой ширины дефекта упаковки. Это возможно только при высокотемпературной (>1000 °C) деформации. Следовательно, атмосферы Сузуки могут способствовать упрочнению металлов до этих температур, например, металлов являющихся инструментами, которые работают в этом температурном интервале [1, 3].

Помимо атмосфер Коттрелла и Сузуки, различают также эффект Снука, связанный с нарушением упорядоченного расположения примесных атомов в кристаллической решетке при прохождении дислокации [1, 3]. Для этого эффекта характерны небольшие смещения примесных атомов в пределах элементарной ячейки, тогда как в случае эффекта Коттрелла требуется диффузия примесных атомов на большие расстояния [1].

На рисунке 1.5 изображена типичная картина зависимости напряжения течения от температуры для железа [1]. При низких температурах напряжение течения сильно зависит от температуры, так как основным механизмом закрепления дислокаций является эффект Коттрелла. Затем следует область (20 – 200 °C) более слабой температурной зависимости, в которой доминирующим становится эффект Снука.

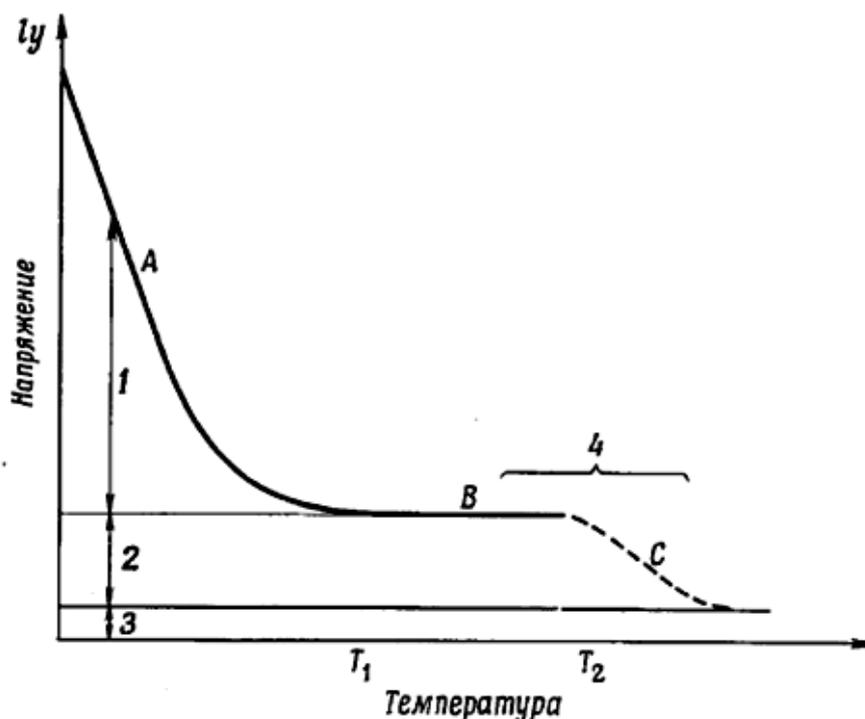


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость напряжения течения в α -Fe, содержащем углерод или азот в растворе [1]: 1 – напряжение, соответствующее отрыву от углеродных атмосфер; 2 – напряжение, обусловленное эффектом Снука при движении дислокаций; 3 – внутренние напряжения, обусловленные скоплениями дислокаций леса; 4 – участок прерывистого течения

При еще более высоких температурах наблюдается область прерывистого течения. Можно сказать, что в первой области большая часть дислокаций неподвижна, «заякорена» окружающими их Коттрелловскими примесными атмосферами. Во второй области дислокации освобождаются от своих атмосфер за счет термического возбуждения и начинают двигаться под воздействием уже относительно малых напряжений, хотя их движению еще препятствуют атмосферы Снука. В третьей области начинается преодоление и этих препятствий. Однако даже при высоких температурах влияние атмосфер Коттрелла и Снука не исчезает полностью, хотя они становятся более подвижными и оказывают меньшее влияние на движение дислокаций.

Сопротивление, испытываемое дислокацией при движении, зависит от скорости движения дислокации, потому что, если движение происходит слишком

медленно, межузельные атомы успевают продиффундировать к дислокациям с более далеких расстояний, что автоматически увеличивает сопротивление движению дислокации (благодаря торможению со стороны Коттрелловского облака, а также благодаря увеличению общей концентрации межузельных атомов, которое приводит к повышенному внутреннему трению за счет эффекта Снука). Таким образом, любое замедление движения «самоусиливается». При самых высоких температурах основным фактором, препятствующим движению дислокаций, является не столько наличие межузельных атомов (которые достаточно подвижны и могут следовать за дислокациями), сколько взаимодействие между самими скоплениями дислокаций [1].

Описанная картина взаимодействия дислокаций с примесными атомами в ряде случаев успешно используется для объяснения наблюдаемых механических свойств, особенно предела текучести, хрупкости и разрушения, однако в общем случае имеется еще много факторов, осложняющих картину, чтобы можно было получить полное объяснение или делать предсказания. Эта проблема очень сложна даже в случае простой системы «металл – один элемент внедрения».

Помимо дислокаций, вакансий и других дефектов, одними из наиболее эффективных стоков или ловушек примесных атомов являются границы зерен. Как и в случае с дислокациями, примесные атомы, закрепляясь на границах, существенно тормозят их миграцию, препятствуя протеканию процессов роста зерен и рекристаллизации [1, 13, 80 – 82]. Выделяясь на границах, примесные атомы во многих случаях даже образуют частицы фаз внедрения, карбиды, нитриды или оксиды, которые являются эффективными стопорами для границ. В случае с кислородом такой процесс иногда называют «внутренним окислением» [1]. При выделении фаз внедрения на границах зерен может происходить как упрочнение по границам, так и растрескивание материала, что является негативным эффектом [1, 13]. Границы зерен, как и дислокации, собирают вокруг себя облака или, так называемые, атмосферы примесей, вроде атмосферы Коттрелла [83, 84]. Миграционная подвижность границ в результате образования

облака примесей значительно снижается, поскольку, как и в случае дислокаций, требуется дополнительная энергия для отрыва границы от облака.

1.4 Взаимодействие водорода с металлами и сплавами

Взаимодействие металла с водородом является одной из актуальных научно-практических проблем современного металловедения и физики конденсированного состояния. Активность исследований в этой области многократно возросла в период 2000-х годов при появлении новых методов исследований, развитии области наноматериалов и нанотехнологий. Для системы металл-водород открылись новые перспективные области применения: фильтры для разделения изотопов водорода, радиационностойкие материалы, металлы и сплавы – «аккумуляторы» водорода и др.

В качестве одной из основных особенностей атомов водорода можно выделить малые массу и размер. Они определяют специфические, а в некоторых случаях уникальные особенности взаимодействия с металлами. В частности, по сравнению с атомами внедрения углерода, кислорода и азота, водород в металлах характеризуется чрезвычайно высокой диффузионной подвижностью. Палладий по отношению к водороду имеет высокую сорбционную емкость, в частности при комнатной температуре один объем палладия может включать до 900 объемов водорода [6, 85]. При достаточно больших концентрациях тип кристаллической решетки металла часто остается прежним, несмотря на то, что водород вызывает значительные деформации. Например, при воздействии больших концентраций примесей С, N, O таких эффектов не наблюдается. В связи с этим воздействие водорода на металл можно характеризовать как относительно «мягкое». Весьма важно, что обладающий высокой диффузионной подвижностью водород после соответствующего воздействия можно эвакуировать из металла без ухудшения его свойств [86]. Эта особенность открывает широкие возможности для применения на практике водородной обработки материалов.

Приликая к свободной поверхности металла, молекулы водорода (H_2) имеют свойство диссоциировать на отдельные атомы в связи со значительным ослаблением ковалентной связи [87]. В кристаллической решетке и в области дефектов металлов, водород находится в атомарном состоянии. Достаточно продолжительное время конкурировали две модели заряда водорода в металле: H^- (анионная) и H^+ (протонная) [87, 88]. В конце прошлого века было установлено, что в реальных условиях присутствуют признаки обеих моделей. На основе применения методов *ab initio* было установлено, что в большинстве случаев протон в металле экранируется электронами сильнее, чем в вакууме, и вследствие участия электронов водорода в металлической связи имеет отрицательный эффективный заряд, не кратный элементарному [87].

В металлах и сплавах водород рассматривают в основном как вредную примесь, приводящую к снижению качества металлопродукции, являющуюся причиной газовой пористости, трещин, флокенов, водородного охрупчивания и других дефектов. Причиной водородной стресс-коррозии является водород, растворенный в сталях или сплавах. Экспериментальным путем и с помощью моделирования доказано, что водород является причиной снижения пластичности стали, приводит к охрупчиванию [89]. В работах К.Д. Басиева, А.А. Бигулаева, М.Ю. Кодзаева [90] рассмотрено аналогичное влияние водорода на свойства стали. Для исследований охрупчивания металлов и сплавов широко применяют компьютерное моделирование. С использованием метода молекулярной динамики в работе [91] проведено моделирование развития микротрещины в системах Al-H и Fe-H. Авторами работы [92] проведено исследование процессов водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей. В результате установлено снижение пластичности исследуемого материала после наводороживания и дана количественная оценка уменьшения сопротивляемости материала водородному охрупчиванию [92].

Крайне отрицательно водородное охрупчивание сказывается на эксплуатационных свойствах металлических конструкций и оборудования газо-нефтяной отрасли [93, 94]. Особую актуальность решение проблемы водородного

охрупчивания приобретает для охлаждающих элементов, тепловыделяющих сборок ядерных реакторов и емкостей для хранения ядерного топлива [93]. Прогнозирование поведения металлов и сплавов, динамики деградации свойств на основе теоретических данных о свойствах систем металл-водород в совокупности с методами и способами неразрушающего контроля обеспечивают безопасную эксплуатацию и раннюю диагностику опасной стадии разрушения металлических конструкций ответственного назначения.

Интерес к поведению водорода в различных материалах, особенно металлах и сплавах значительно возрос в условиях развития водородной энергетики. Водородные технологии предполагают использование металлических электродов, катализаторов, мембран, и других деталей и изделий подверженных непосредственному воздействию водорода. Новые технологические вызовы требуют более глубокого понимания общих закономерностей и физической природы взаимодействия водорода с металлами и сплавами. Характерно, что воздействие водорода в определенных условиях может улучшать структуру и свойства металлов и сплавов. Это свойство водорода обеспечило появление нового научного направления, интенсивно развивающегося в настоящее время – *водородной обработки материалов* [85, 87]. В работах В.И. Шаповалова, посвященных углеродистым сталям, водород отнесен к уникальному легирующему элементу, обеспечивающему повышение ряда механических свойств, формированию перлита более тонкого строения. В работе [88] представлены примеры водородоупругих и водородопластических эффектов в системе Pd-H, возникающих вследствие насыщения палладия водородом: эффект необратимого сдвига зерен и эффект локального обратимого когерентного выпучивания поверхности металла.

Высокая диффузионная подвижность водорода в металлах и многообразие фазовых переходов в системах металл-водород, делают их весьма перспективными для использования в качестве модельных систем при изучении различных явлений в твердых телах. Такие явления могут протекать в замкнутой термодинамической системе при фазовых переходах, вызванных изменением

температуры, или открытой, обменивающейся энергией и массой с внешней средой. В последнем случае фазовые переходы вызваны исключительно изменением концентрации водорода в системе металл-водород. Особенность таких фазовых превращений – возможность развиваться только в «водородной» подрешетке, при этом распределение атомов в металлической подрешетке остается фактически неизменным. Причиной такого явления служит то, что при нормальных условиях коэффициенты диффузии водорода в большинстве металлов на порядки выше коэффициентов самодиффузии атомов металла и образуют с ними твердые растворы компонентов. В работах [95, 96] рассмотрены и проанализированы особенности фазовых переходов в термодинамически открытых системах металл-водород.

Одними из наиболее перспективных и актуальных направлений исследований взаимодействия водорода с металлами, требующих глубокой теоретической проработки и находящихся в стадии накопления экспериментальных данных являются [87, 97]:

- диффузия водорода в металлах и сплавах;
- структурные проблемы соединений металл-водород;
- электронное строение соединений металл-водород;
- моделирование свойств металлического водорода;
- возможность получения высоких критических температур сверхпроводящего перехода;
- создание экологически чистых материалов, обеспечивающих безопасное хранение и транспортировку водорода.

Водород имеет свойство образовывать с металлами соединения с широким спектром типов связи. Его соединения с щелочными металлами являются ионными диэлектриками. В них водород выполняет роль галогена, по аналогии с Cl в соединении NaCl. В соединениях редкоземельных металлов с водородом присутствуют ковалентные полупроводники и металлы, а в соединениях переходных металлов с водородом доминирует металлический тип связи.

Свойство водорода образовывать связи различного типа определенным образом сказывается на поведении малого количества водорода в различных металлах, в частности, на коэффициентах диффузии [85]. Существующие теоретические основы диффузии водорода в металлах носят, в большей степени, феноменологический характер, а область учета особенностей взаимодействия водорода с различными металлическими ионами является малоисследованной.

Примером ограниченности существующих знаний о свойствах соединений металл-водород являются материалы, представленные в [85], свидетельствующие о появлении эффекта сверхпроводимости при добавлении водорода в Pd (в чистом Pd эффект сверхпроводимости отсутствовал), однако при добавлении водорода к сверхпроводящим Nb или V эффект сверхпроводимости исчезает. До настоящего времени отсутствует научное обоснование отсутствия сверхпроводимости в VH_x и NbH_x . Есть все основания полагать, что причины такого явления связаны не только с недостаточностью теоретических данных о строении этих систем, но и с отсутствием экспериментальных данных о свойствах, зависящих от содержания водорода.

Знания о физической природе свойств соединений металл-водород тесно связаны с решением актуальных в настоящее время научно-практических проблем водородного транспорта и водородной энергетики. До настоящего времени не создан материал в полной мере удовлетворяющий комплексу требований: способности удерживать в большом количестве и при необходимости быстро высвободить водород при температурах близких к комнатной (атмосферной), не разрушаться при циклировании и иметь приемлемую стоимость. С металлическими материалами в этом плане успешно конкурируют углеродные – металлоорганические комплексы (вольфрама, углеродные нанотрубки, фуллерены и т.п.), способные абсорбировать более 6 масс. % водорода. Однако проблема десорбции водорода не решена.

Сегрегационные и диффузионные процессы, протекающие на внутренних структурно-фазовых поверхностях раздела (границах зерен и т.п.) и ассоциированных дефектах дислокационного типа оказывают существенное

влияние на коррозию и водородное охрупчивание металлических материалов. В работах [87, 94] отмечено, что микромеханизмы таких процессов недостаточно исследованы. По данным [94] понимание природы водородного охрупчивания неразъемных (сварных) соединений необходимо для стандартизации материалов, применяемых для создания конструкций, деталей и изделий оборудования водородной инфраструктуры. Знания о механизмах и физической природе процессов водородной деградации и разрушения металлов и сплавов открывают новые возможности усовершенствования существующих и создания новых конструкционных материалов для контейнеров и резервуаров для хранения водорода [87, 94, 98]. Анализируя ситуации аварийных разрушений магистральных газопроводов и резервуаров для хранения водорода, авторы работы [99] приходят к выводу, что одной из основных причин является наводороживание металла баллонов и труб.

Актуальность проблемы взаимодействия водорода с металлами предопределяет большой интерес к ней российских и зарубежных научных коллективов и достаточно большое количество работ по изучению системы металл-водород. Многие работы носят экспериментальный характер (их сравнительный анализ показывает значительный разброс данных) и не в полной мере раскрывают физической природы многих явлений и процессов, вызванных наличием водорода в металлах и сплавах. Это делает невозможным установление адекватных зависимостей и закономерностей влияния водорода на свойства металлов и сплавов. Причины несоответствий связаны с различными условиями, методами и методиками проведения экспериментов, например применением отличающихся по составу электролитов, используемых во время экспериментов, неодинаковым состоянием поверхности исследуемых образцов, наличием оксидных пленок, снижающих интенсивность массообмена и т.п.

В специальной литературе имеется достаточно информации о параметрах и характеристиках взаимодействия водорода с различными металлами, представлено множество математических моделей диффузии легких атомов в идеальных кристаллах и кристаллах, содержащих различные дефекты, проведены

первопринципные расчеты распределения атомов водорода в идеальных кристаллах (в основном без учета дилатации кристаллической решетки), рассмотрены искажения, вносимые внедренными атомами, в электронную подсистему металлов. Несмотря на это, до настоящего времени нет четких данных по распределению атомов водорода в металлах и сплавах в условиях различных температурно-силовых воздействий, при наличии градиентов концентрации, температуры, деформации. Слабо изучены процессы абсорбция атомов водорода и их подвижность вблизи дефектов структуры. Нет четкого обоснования ведущих механизмов диффузии легких атомов в кристаллах и роли кооперативных явлений. Отсутствуют научно обоснованные зависимости влияния концентраций водорода в материале на диффузионные процессы.

Для наиболее полного представления, описания и научного обоснования процессов взаимодействия металлов и сплавов с водородом, необходимы комплексные исследования, включающие симбиоз результатов использования различных методов и методик теоретических и экспериментальных, включая первопринципные методы и методы компьютерного моделирования с применением полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия. Более обоснованные физически первопринципные методы имеют ряд ограничений, не позволяющих в полном объеме исследовать нестационарные процессы в материалах в нанометровом масштабе, связанные с тепловыми движениями атомов, трансформацией или миграцией различных дефектов структуры. Более простые способы описания межатомных взаимодействий в моделях с достаточно большим числом атомов в комплексе с компьютерным моделированием могут быть использованы для исследования особенностей процессов абсорбции и диффузии водорода в кристаллической решетке, и вблизи дефектов, влияния примеси водорода на подвижность дефектов, прогнозирования изменения механических свойств металлов и сплавов. В таких случаях часто используют полуэмпирические потенциалы, построенные на базе первопринципных расчетов и с учетом данных, полученных экспериментально.

Критический обзор специальной технической литературы свидетельствует о высоком интересе и актуальности решения научных проблем взаимодействия водорода с металлами. Эта проблематика является предметом интенсивного изучения российскими и зарубежными научными коллективами. Не менее важным является практический интерес с выходом на промышленные технологии и массовое производство для высокотехнологичных и наукоемких отраслей промышленности, в том числе имеющих стратегическое значение и определяющих уровень научно-технологического развития страны.

В число приоритетных фундаментальных научных проблем взаимодействия водорода с металлами на атомном уровне, требующих решения можно выделить:

- определение структурно-энергетических характеристик примеси водорода в различных позициях кристаллической решетки металлов и сплавов;
- оценка и прогнозирование сорбционной способности по отношению к водороду;
- взаимодействие водорода с различными дефектами кристаллической решетки, границами раздела,
- влияние водорода на характеристики и свойства дефектов структуры.

1.5 Процессы диффузии водорода в металлах

По сравнению с поведением чистых металлов или сплавов внедрения система металл-водород имеет ряд фундаментальных физических отличий и специфических особенностей, обусловленных в первую очередь диффузионными свойствами водорода в металлах и фактически состоит из двух неэквивалентных в диффузионном отношении подсистем: кристаллической матрицы, характеризующейся малой диффузионной подвижностью атомов металла и внедренных атомов водорода, с достаточно высокой диффузионной подвижностью.

Теоретические основы микроскопического механизма диффузии внедренных атомов водорода разработаны в конце прошлого века [86]. Установлено, что при низких температурах атомы водорода должны делокализовываться и образовывать зонные состояния [87]. Решающую роль в обеспечении подвижности в этом случае играет когерентное туннелирование, проявляющееся именно при низких температурах, например для Nb это температуры менее 80 К, Cu – 190 К [86]. При более высоких температурах атомы водорода локализованы в междоузлиях и осуществлять переход в другие междоузлия могут посредством некогерентного туннелирования, или термически активированного перескока через потенциальный барьер. По данным работ [6, 85 – 87, 100], с ростом температуры прыжковая диффузия становится доминирующей, а ее проявления и механизмы трансформируются в зависимости от температуры, концентрации атомов водорода в металле и ряда других факторов.

Существенную роль в развитии представлений о свойствах систем металл-водород сыграл учет того обстоятельства, что кристаллическая решетка не служит жестким «контейнером», ее упругостью объясняется дальнедействующее взаимодействие внедренных атомов [6]. Дилатация металла при внедрении в кристаллическую решетку атомов водорода приводит к ряду новых следствий, например при увеличении внешнего давления может реализоваться состояние своеобразной «инверсной заселенности» междоузлий различного типа [6, 87]. При изучении диффузионных процессов в системах металл-водород, иногда используют более общий подход, основанный на учете взаимообусловленности диффузионных потоков и изменений кристаллического строения, возникающих в металлической подрешетке под действием этих потоков.

Диффузия водорода в металлах в основном осуществляется посредством междоузельного механизма, при котором атом перемещается по междоузлиям решетки. Значение коэффициентов диффузии водорода в твердых металлах и в жидкостях близки. Эта особенность связана с малым атомным объемом водорода, и диссоциацией молекулы водорода на отдельные атомы при попадании в металл

[87, 97, 101]. В процессе диффузии водород, находящийся в кристаллах металлов переходит из одного междоузлия в другое. Водород, в зависимости от типа решетки металла, может занимать междоузлия различного типа, в частности в ГЦК решетке, имеющей два типа междоузлий, – октаэдрические и тетраэдрические.

Переход водорода из одного междоузлия в другое, сопровождается преодолением энергетического барьера, обусловленного тем, что, находясь в междоузлии, водород сжат окружающими атомами. Коэффициент диффузии D подчиняется закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации диффузии (наименьшая энергия, которой должен обладать атом, чтобы совершить диффузионный скачок);

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Энергетический барьер E_a предопределен упругой энергией матрицы металла, требуемой для раздвижения атомов решетки при нулевой температуре, для формирования полости размером, равным объему атома водорода. E_a не зависит от массы атома, а определяется упругостью матрицы и размерами атома внедренного вещества. В такой модели движущей силой диффузии являются тепловые колебания внедренного атома, соответственно интенсивность диффузионных процессов и коэффициент D_0 зависят от частоты этих колебаний

как $D_0 \sim \omega_0 \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$, где M – масса внедренного атома [85].

Для перехода атома из октаэдрического междоузлия в соседнее тетраэдрическое и обратно (в системах, где атомы водорода могут занимать октаэдрические и тетраэдрические междоузлия), необходимо преодоление потенциальных барьеров разной высоты. По данным [102], перераспределение

атомов Н по междоузлиям различного типа вследствие изменения внешних условий, в частности давления, может привести к резкому изменению диффузионных параметров. Вследствие этого диффузионный процесс невозможно точно охарактеризовать единой энергией активации, появляются отклонения от закона Аррениуса [102]. Помимо этого последние могут быть вызваны рядом других факторов и явлений, например, диффузионными скачками различной длины (модель многократных перескоков) и влиянием дефектов кристаллической решетки [6, 87].

Характерно, что классическое рассмотрение диффузии водорода в металлах, приводит к выводу о независимости отношения коэффициентов диффузии различных изотопов водорода от температуры, например, для коэффициентов диффузии водорода Н и дейтерия D $\frac{D_H}{D_D} = 1,41$ [87].

В металлах с достаточно малой концентрацией водорода взаимодействие диффундирующих атомов водорода обычно не учитывают, поскольку соседние междоузлия не блокированы атомами водорода, соответственно механизм диффузии основан на последовательном пересечении междоузлий соответствующего типа. В работе [86] для данного случая приведен вывод уравнения диффузии водорода по подрешетке металла при малой концентрации Н. Первый закон Фика для разбавленных растворов выполняется, при условии, что единственной движущей силой является градиент концентрации. Неоднородная деформация кристалла [103] также является движущей силой, приводящей к восходящей диффузии. При этом результирующий поток направлен в область больших концентраций внедренных атомов водорода. Характерно, что неоднородное упругое поле может быть создано самими атомами водорода и оказывать влияние на их распределение [6].

Для ряда металлов, в частности Fe и Ni, диффузионный поток, вызванный градиентом температуры, противоположен по направлению основному потоку, вызванному градиентом концентрации [86]. Соответственно при остывании таких металлов термодиффузия затрудняет выделение из них водорода. Это приводит к

накоплению водорода в областях различных дефектов макро- и микроструктуры, в порах и т.п., провоцируя образование флокенов и развитие водородной хрупкости.

Качественное отражение ряда существенных особенностей систем металл-водород реализовано в квазиравновесной теории диффузии водорода в металлах, созданной на основе модели «многократных перескоков» [86, 87, 103]. В ней учитывается вклад в энергетические характеристики процесса диффузии водорода в металле надбарьерных состояний, в частности, спрогнозированный с помощью данной модели температурный ход теплоемкости водородной подсистемы [103], существование максимума теплоемкости в области температуры 600 К (подтвержден в экспериментах с палладием [104]).

Определение энергии активации и коэффициента диффузии является одной из важнейших задач теории диффузии атомов водорода в металлах. В работе [105] предложена модель междоузельной диффузии частиц любой массы при произвольной силе связи с решеткой. Процесс диффузии в ней рассматривается как броуновское движение системы, состоящей из мигрирующего атома и сопутствующего ему искажения решетки, в периодическом потенциале под действием случайных сил. Для описания системы «атом + деформационная квазичастица» использована модель полярона Феймана. Движение связанных квазиупругой силой междоузельной примеси и деформационной квазичастицы представлено как поступательное движение центра масс в периодическом поле решетки и колебаний около этого центра. Энергия активации диффузии определяется энергией, необходимой для возбуждения поступательного движения, а подвижность соответственно релаксацией этого возбуждения за счет взаимодействия с фононами. По данным работы [105] энергия активации фактически в 2 раза меньше, чем высота потенциального барьера в идеальной решетке. В рассматриваемой модели [105] коэффициент диффузии зависит от массы диффундирующего атома только в комбинации с массой деформационной квазичастицы, соответственно, изотопный эффект определяется и искажением решетки.

В работе [105] коэффициент диффузии выражен через макроскопические параметры. Это открывает возможности осуществления численных расчетов коэффициентов диффузии водорода в металлах с ГЦК решеткой и их изменений при малом легировании металлов. Полученные авторами расчетные значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса качественно согласуются с экспериментальными данными.

При варьировании внешних условий в гидридообразующих металлах концентрация водорода может изменяться в пределах от нуля до одного-двух атомов водорода на атом металла [6, 87]. Такая особенность порождает новые эффекты, отсутствующие при малых концентрациях водорода в металле. При больших степенях заполнения междоузлий только их малая часть свободна для диффузионных переходов соседних атомов водорода. В таких условиях доминирующим становится «вакансионный» механизм диффузии (по вакантным междоузлиям). В работе [87] отмечено, что это приводит к тому, что оказываются существенными корреляционные эффекты. При большем заполнении междоузлий с вакансионным могут конкурировать другие механизмы диффузии: кольцевой, краудинный, обменный.

Большие концентрации водорода, помимо занятости междоузлий, усиливают роль межатомного взаимодействия Н-Н. В частности, в работе [106] методом присоединенных плоских волн получено значение энергии связи двух атомов водорода друг с другом в вольфраме 0,02 эВ, при равновесном расстоянии между атомами водорода 2,22 Å. Учет взаимодействия Н-Н позволяет выявить зависимость коэффициента диффузии от концентрации водорода [102, 107] и особенности распределения по междоузлиям разного типа внедренных атомов водорода [6, 87]. При достаточно больших концентрациях водорода усиливается роль эффекта самоформирования диффузионных потоков внедренных атомов Н, обусловленный как межатомным взаимодействием, так и взаимным влиянием потоков различных компонентов сплава внедрения [108]. Влияние внешнего давления и изменения степени заполнения междоузлий на распределение

внедренных атомов по разнотипным позициям и на их диффузию рассмотрено в работе [102].

Важными отличиями квантовой модели диффузии от классической, являются:

- учет наличия нулевых колебаний, приводящих, в частности, к тому, что расширение решетки вблизи примеси внедрения начинает зависеть от массы примеси, это позволяет учитывать влияние массы примеси на энергию активации E_a ;

- в рамках квантовой механики некорректно утверждение о точной локализации данной примеси в данном междоузлии, поведение примеси описывается уравнением Шредингера, возникает возможность туннельного безактивационного перехода примеси между различными междоузлиями, соответственно поведение водорода в металле может быть аналогично поведению электронов или поляронов большой массы в полярных кристаллах [85, 100].

Однако в настоящее время полное построение квантовой теории диффузии, учитывающей все эти обстоятельства, является одной из нерешенных задач физики твердого тела.

В общем случае квантовый подход к диффузии атомов водорода в металлах рассматривает три возможных механизма элементарного акта диффузии водорода в металлах, представленные в работах [85, 100]: надбарьерный скачок, термически активированный туннельный переход и туннелирование, обусловленное распадом локальной деформации вблизи атома водорода. Квантовая теория, описывающая диффузию атомов водорода в металлах, основывается на уравнениях квантовой статической механики.

При слабой связи примеси с решеткой (слабый поляронный эффект) решающую роль играет когерентная диффузия [100], обеспечивающая зонный перенос примесей, с учетом специфических переходов на одном и том же междоузлии. По данным [100], при достаточно низких температурах, когда

заселены лишь нижние уровни, полный коэффициент диффузии определяется по соотношению $D \sim \frac{\hbar\omega_0}{kT}$. При более высоких температурах начинает преобладать диффузия на верхних уровнях, характеризуемая некоторой энергией активации.

В случаях весьма сильной связи примеси с решеткой при достаточно высоких температурах, когда $kT \geq \hbar\omega_0$, когерентная диффузия разрушается и начинает доминировать некогерентная прыжковая диффузия [100]. Температурная зависимость полного коэффициента диффузии схематично показана на рисунке 1.6.

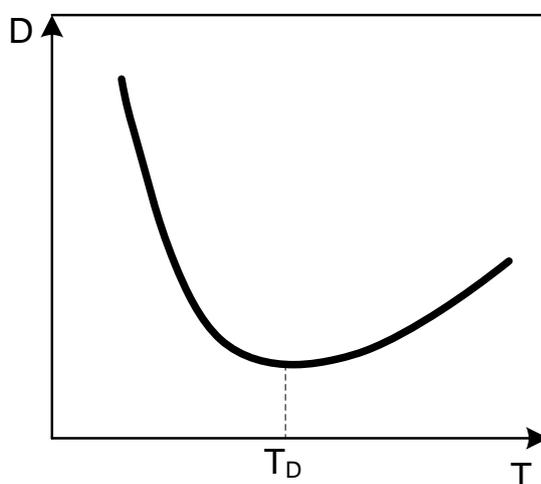


Рисунок 1.6 – Схематичная температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в металле, полученная с учетом квантово-механических механизмов [100]

Точное аналитическое определение значения T_D выполнить в настоящее время затруднительно вследствие отсутствия надежных данных о потенциалах взаимодействия металл-водород [85].

Дефекты и примеси оказывают существенное влияние на процессы когерентной диффузии. Взаимодействие примесных атомов друг с другом разрушает когерентную диффузию. По данным [100], уже при весьма малых концентрациях примесей когерентная диффузия ликвидируется. На некогерентную диффузию примеси оказывают гораздо меньшее воздействие. В

связи с этим определение коэффициентов некогерентной диффузии представляет большой практический интерес.

Для нахождения активационной энергии можно использовать выражение, полученное в работе [85]:

$$E_a = \frac{1}{2} \sum_q M \omega_q^2 \left| \frac{\Delta Q_q}{2} \right|^2, \quad (1.3)$$

где M – масса атома металлической матрицы;

ΔQ_q – изменение нормальной координаты колебаний моды ω_q при скачке примеси.

Расчеты, проведенные на основе дебаевского приближения, показывают, что величина и поведение E_a как функции массы примеси и температуры удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для металлов с ОЦК решеткой [100].

По части низкотемпературных измерений наблюдается большой разброс непосредственно экспериментальных данных [90, 100, 109]. Основанные на исследовании прохождения водорода через металлические пленки или на релаксационных эффектах в поглощении ультразвука, методы и методики измерения диффузии, приводят к высоким погрешностям при низких температурах. Исследования с применением ЯМР и других резонансных методов не всегда дают адекватную информацию о коэффициенте диффузии. Для наблюдения температурной зависимости коэффициента диффузии, аналогичной представленной на рисунке 1.6, необходимы более точные эксперименты с более чистыми металлами [100].

1.6 Взаимодействие водорода с дефектами

Одним из важных вопросов поведения водорода в металлах является его взаимодействие с различными структурными микро- и макродефектами.

Возможность захвата атомов водорода дефектами кристаллического строения была установлена в середине прошлого века Даркеном и Смитом [87] при проведении исследований водородопроницаемости холоднодеформированной стали. Впоследствии это явление наблюдали в многочисленных экспериментальных работах.

В результате экспериментов по исследованию диффузии, растворимости, проницаемости водорода получен большой объем данных о влиянии дефектов на поведение водорода в металлах и сплавах. Критический анализ экспериментальных исследований с холоднодеформированными металлами, проведен в обзоре Гельда с соавторами [110]. Характерно, что в обзоре акцентировано внимание на противоречивости выводов различных работ и неоднозначности в интерпретации результатов. Резюмируя обзорные работы Керста и Свазингера [111], можно констатировать, что использование ионного или плазменного облучения облегчает проникновение водорода в металл, обеспечивает достижение высоких концентрации водорода в металле и создание радиационных дефектов. С применением метода электронно-микроскопической автордиографии проведено исследование взаимодействия водорода с макроскопическими дефектами [112]. В работе систематизированы данные о локализации трития, связанного структурными и фазовыми неоднородностями. Для изучения взаимодействия водорода с дефектами широкое распространение получили методы просвечивающей электронной микроскопии, аннигиляции позитронов, дифракции нейтронов, каналирования ионов.

Исследование взаимодействия водорода с радиационными дефектами в экспериментах по ионной имплантации, показало, что наличие дефектов приводит к увеличению количества водорода, которое может быть введено в металл, и энергии связи водорода вследствие появления новых центров захвата водорода [87, 113]. В работах [114 – 116] установлено, что покидание водородом зоны внедрения сопровождается более высокой энергией активации, чем прогнозировалось при нормальной междоузельной диффузии. В работах [114 – 116] утверждается, что атомы водорода активно захватываются дефектами даже в

условиях, когда первоначально те и другие пространственно разделены. Доказательством захвата водорода радиационными дефектами являются результаты исследований его профилей распределения в металле после имплантации. Например, в работе [117] показано, что для Zr профиль концентрации водорода имеет максимум в зоне торможения ионов, сохраняющийся до температур активной диффузии атомов по междоузельному механизму. При повышении температуры максимум уменьшается без признаков диффузионного уширения. Это свидетельствует об освобождении атомов внедрения из ловушек.

В соответствии с теоретическими расчетами, наименьшей энергией связи характеризуется комплекс Н – с.м.а. (собственный междоузельный атом) [87]. По данным [118], расчетные значения комплекса Н – с.м.а. для Cu, Pd и Ni хорошо согласуются с экспериментальными для наиболее низкотемпературной стадии отжига имплантированного дейтерия. В связи с этим авторами работы [118] сделан вывод, что первая стадия уменьшения содержания дейтерия, внедренного в Cu, Pd и Ni, при прогреве после облучения связана с разрушением комплексов Н – с.м.а., образовавшихся непосредственно в процессе ионного внедрения или на начальных стадиях прогрева.

Характерно, что ранее [87, 116] с.м.а. отвергались в качестве ловушек для водорода, поскольку коэффициенты диффузии с.м.а. весьма высоки, и они исчезают на стоках при температурах, много меньше тех, при которых наблюдается освобождение водорода из ловушек. Однако в работе [118] это противоречие устранено предположением, что подвижность с.м.а. в составе комплекса Н – с.м.а. уменьшается. По данным [118] энергии связи атома водорода с собственным междоузельным атомом составляют 0,21 эВ для Cu, 0,16 эВ для Pd и 0,24 эВ для Ni.

Более эффективными ловушками для атомов водорода являются вакансии и их комплексы. В результате экспериментов с использованием ядерных реакций, получены следующие данные по энергиям связи атомов водорода с вакансиями и температурам соответствующих стадий отжига водорода: для α -Fe –

0,48 эВ (260 К) [114], Ni – 0,43 эВ (320 К) [116], Cu – 0,41 эВ [118], Pd – 0,27 эВ, V – 0,23 эВ [119].

Применение более высоких доз облучения не позволяет при интерпретации экспериментальных данных полностью исключить из рассмотрения дефекты дислокационного типа и субмикроскопические дислокационные скопления [120]. Несмотря на это, основными дефектами, обеспечивающими захват водорода, в работах, анализируемых в [120], позиционируются вакансии и вакансионные комплексы. Авторы работы [120], считают, что это оправдано, поскольку регистрировавшиеся температуры отжига существенно выше температуры, необходимой для активации отрыва атомов водорода от дислокационных образований. В работе [87] утверждается, что водород захватывается и на дефектах дислокационного типа, но концентрации вакансий и их скоплений оказывается достаточно, для перезахвата всего водорода, освободившегося на ранних стадиях отжига. В результате покидание водородом дефектной зоны происходит после освобождения его из вакансий и их комплексов.

По данным [120], вакансионные кластеры являются наиболее «энергетически глубокими» ловушками для водорода. Энергия связи атомов водорода с комплексами вакансий для железа составляют 0,71 эВ [87], меди – 0,48 эВ [118]. В теоретической работе [121] утверждается, что при захвате водорода вакансией, атомы H располагаются вблизи края вакансии, а не в ее центре.

Результаты первопринципных расчетов с применением методов теории функционала электронной плотности атомной и электронной структур Pd с симметричными границами наклона $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ представлены в работе [122]. Авторы приводят значения энергии связи водорода с рассматриваемыми границами зерен в палладии: 0,08 – 0,32 эВ, с вакансией – 0,26 эВ. Что хорошо согласуется со значением энергии связи водорода с вакансией в палладии – 0,25 эВ, полученным экспериментальным путем авторами работы [123].

Метод термодесорбционной спектроскопии нашел широкое применение для изучения энергии взаимодействия атомов водорода с дефектами в металлах.

Анализ термодесорбционных спектров производится на основании решения уравнения диффузии с перезахватом в ловушках [124]. В работе [87] отмечено, что после освобождения из дефекта атомы водорода не захватываются вновь, а диффузия протекает быстро, не лимитируя газовыделение. Такое приближение, по мнению авторов работы [87], допустимо при относительно невысокой концентрации дефектов, небольшой глубине внедрения ионов и высокой энергии связи водорода с дефектами. В одной из первых работ по термодесорбции, анализируемой в [87], исследовано газовыделение водорода из Ni. Авторами установлено пять пиков, первый из них обусловлен диффузией, а остальные – удалением водорода из дефектов. Энергии связи, соответствующие четырем последним пикам, составили 0,32 эВ, 0,44 эВ, 0,52 эВ, 0,54 эВ. По данным [118] значения 0,44 эВ и 0,54 эВ, соответствуют энергиям связи атома водорода с вакансией и порой, а 0,52 эВ – промежуточному вакансионному комплексу.

Энергия формирования с.м.а. значительно превосходит энергию связи атома водорода с вакансией. Взаимодействие с.м.а. с комплексом водород-вакансия сопровождается рекомбинацией с.м.а. и вакансии и выталкиванием атома водорода в ближайшее междоузлие. При этом если атомы H подвижны в решетке металла, то такая реакция должна приводить к выходу водорода из зоны имплантации. Подобное явление зафиксировано при исследовании методом каналирования Mo, W и Cr при температурах порядка 190 К, когда с.м.а. подвижны [125]. Этот эффект исследован на α -Fe в работе [126]. При 100 К образец облучали ионами дейтерия, отжигали при 200 К, что сопровождалось заселением вакансионных ловушек. После этого образец облучали ионами гелия и одновременно регистрировали в динамике величину выхода ядерной реакции, характеризующей степень заселенности вакансий атомами водорода. При 100 К (с.м.а. неподвижны) величина сигнала при облучении оставалась неизменной. Повышение температуры облучения до 190 К (с.м.а. подвижны) сопровождалось снижением амплитуды сигнала во времени, что служит убедительным доказательством протекания реакции вытеснения атомов водорода из вакансии собственным междоузельным атомом.

Дислокации являются не менее эффективными ловушками атомов водорода в металлах и сплавах. Растворенные в металле атомы водорода связаны с дислокациями силами электростатического, упругого, и химического взаимодействий [87, 127, 128]. В работе [87] на основе анализа ряда работ по проницаемости, абсорбции и дегазации водорода из Fe и сталей показано, что в этих металлах имеет место захват водорода дислокациями и получено одинаковое значение энергии связи атома водорода с дислокациями в α -Fe и сталях с ОЦК-решеткой, равное $\sim 0,28$ эВ. Близкие значения энергии связи атома водорода с дислокациями $\sim 0,278$ эВ получены [129] из опытов по внутреннему трению в α -Fe. Для Ni и нержавеющей сталей, имеющих ГЦК-структуру, получены значительно меньшие (0,09 эВ – 0,15 эВ) значения энергий связи водорода с краевыми дислокациями [130].

На основе результатов экспериментов [123, 131], установлено, что в деформированном железе и палладию водород, особенно при низких температурах, преимущественно скапливается вблизи дислокаций. Посредством расчета энергий активации диффузии водорода в чистом металле и эффузии водорода с дислокацией в работе [131] получено значение энергии связи водорода с дислокацией в железе равное 0,4 эВ, а энергии активации диффузии водорода в чистом железе – 0,13 эВ.

Эксперименты, проведенные авторами работы [132] показали, что плотность дислокаций и концентрация водорода оказывают непосредственное влияние на подвижность водорода в металле и с ростом концентрации дислокаций диффузия водорода уменьшается. В работе [132] получено значение энергии связи водорода с железом равное 0,28 эВ. В этой же работе авторы приводят данные и ссылки по энергии связи водорода с дислокацией в железе, на основе которых можно сделать вывод, что энергия связи водорода с дислокацией в железе находится в пределах 0,21 – 0,62 эВ, наиболее часто встречаются данные со значением порядка 0,28 эВ. В работе [133] установлено, что при повышении степени холодной деформации Pd эффективный коэффициент диффузии снижается, а при росте содержания водорода он увеличивается, влияние

дислокаций на подвижность водорода при этом становится меньше. Используя зависимость коэффициента диффузии H от температуры и допущение о постоянстве плотности дефектов в работе [133] рассчитана энергия связи атомов водорода с дислокациями в палладии, которая составила $0,19 \pm 0,03$ эВ. Методом каналирования исследовано взаимодействие водорода с дислокационными петлями вакансионного типа в ванадии, на основе температурной зависимости содержания водорода в дефектах определена энергия связи, которая составила $0,11 \pm 0,02$ эВ [134].

Анализируя работу [87], можно отметить, что рядом авторов получены аномально высокие значения энергии связи водорода с дефектами в холоднодеформированных металлах, например по данным [135] в высокохромистой стали значение энергии связи водорода с дислокацией составило $0,44$ эВ. Такие высокие значения этого параметра авторы [135] связывают с химической активностью сегрегировавшего на дислокациях Cr по отношению к атомам H . При исследовании водородопроницаемости в работах [136, 137] получены более высокие значения энергии связи водорода с дислокациями в холоднодеформированном железе, которые составили соответственно $0,62$ эВ и $0,5 - 0,6$ эВ и близки к значению энергии связи водорода с вакансией [114 – 116, 118]. При этом необходимо заметить, что в проведенных в работах [136, 137] экспериментах была низкая концентрация водорода и большая его часть взаимодействовала с немногочисленными глубокими ловушками. С повышением количества водорода глубокие ловушки насыщаются и их влияние при взаимодействии с дислокациями, для которых энергия связи с водородом меньше, но плотность выше, нивелируется. Широкий интервал значений энергии связи водорода с дислокациями, получаемый при работе с холоднодеформированными металлами, является наглядным подтверждением того, что научное обоснование экспериментальных данных с позиции взаимодействия водорода исключительно с дислокациями не во всех случаях корректно.

На основе использования анионной модели в феноменологической работе [138] увеличение подвижности краевых дислокаций при взаимодействии с водородом объяснено следующим образом: около ядра дислокации возникает неравновесное и энергетически невыгодное распределение водорода – в областях растяжения его больше, сжатия – меньше. Уменьшение энергии системы может происходить посредством диффузионной миграции атомов водорода из области сжатия в область растяжения вблизи ядра дислокации (реализуется при высокой диффузионной подвижности водорода) или вытеснения краевой дислокации неустойчивой примесной атмосферой (реализуется при низких температурах и относительно малой подвижности атомов водорода). Характерно, что водородное охрупчивание наблюдается при температурах $-100 - 100$ °С.

Авторами работы [139] расчетным путем определена энергия связи атома водорода с вакансией, дислокацией и полем напряжений вокруг трещины в никеле. В математической модели кристаллическая решетка представлена кластером из порядка 600 атомов металла. В кластер вводился дефект и атом водорода, далее за счет релаксации атомов вокруг дефекта и атома водорода, определялся минимум потенциальной энергии системы. В модели учтено парное взаимодействие между всеми атомами металла, потенциал взаимодействия выбран таким, чтобы кластерная модель удовлетворительно описывала параметр решетки, энергию сублимации, модуль упругости, энергии образования и миграции вакансий и дефекта упаковки. С применением модели [139] описано поведение атома водорода в идеальном кристалле, в частности, равновесное положение атома водорода в октаэдрической поре и квазиравновесное в тетраэдрической поре, различие энергий в них составило 0,30 эВ. Это значение близко к экспериментальному 0,20 эВ [140], энергия активации диффузии 0,45 эВ близка к экспериментальным значениям 0,41 эВ [140]. По расчетным данным [139], энергия взаимодействия с дислокацией составила менее 0,1 эВ. Это соответствует экспериментальным данным для нержавеющей сталей с ГЦК-решеткой: 0,05 – 0,15 эВ [141]. Характерно, что энергия активации миграции

атома водорода вдоль ядра дислокации всего на 0,05 эВ отличается от энергии миграции по междоузлиям [139].

Впервые энергетика взаимодействия протона с электронным газом решетки металла, содержащего дефект, теоретически изучена в работе [142]. Ее авторами расчетным путем определено изменение плотности электронов вокруг экранированного протона, далее рассчитана часть энергии, зависящая от его местоположения в решетке. Однако авторы работы [142] не учитывали релаксацию решетки и протон в вакансии рассматривали как примесь замещения. На основе такого подхода и допущений рассчитана энергия связи атома водорода с вакансией в алюминии, которая составила 1,23 эВ и близка к результатам теоретических расчетов 1 эВ представленных в [143].

Более точное описание положения и энергии связи атома водорода вблизи дефекта достигнуто на основе учета электронного взаимодействия в рамках модели квазиатома или эффективной среды [87]. Как отмечают авторы работы [87], любое локальное «разбавление» решетки а, соответственно, электронного газа приводит к образованию центра захвата водорода, в частности, слабое «разбавление» обнаруживается в ядрах дислокаций, на междоузельных атомах, однако в последнем случае значительную роль играет релаксация. Чем больше междоузельный атом, тем больше релаксация и сильнее связь с ловушкой. В связи с этим гантель с.м.а. служит более сильной ловушкой, по сравнению с междоузельной примесью. Вакансии и поры характеризуются областями с весьма низкой плотностью электронов, в связи с этим атом водорода может найти положение с оптимальной плотностью (минимальной потенциальной энергией). Различие энергий связи атома водорода с вакансией и порой у разных металлов связано с соответствующим различием плотности электронного газа [87], в частности для Pd оно меньше, чем в других исследованных металлах, при этом выигрыш энергии при переходе из междоузлия в вакансию наименьший, а энергия связи атома водорода с вакансией в Pd минимальна.

1.7 Постановка задачи

Критический анализ обзора специальной литературы свидетельствует о массе нерешенных научных проблем, связанных с взаимодействием примесных атомов легких элементов С, N, O, H с металлами и сплавами. Одно из важнейших мест среди них занимают вопросы взаимодействия примесных атомов с дефектами кристаллической решетки на атомном уровне; влияния примесей на диффузионные и деформационные процессы, обусловленные наличием и подвижностью ответственных за эти процессы дефектов: вакансий, дислокаций, границ зерен; поиск методов управления свойствами металлических изделий путем целенаправленного введения примесей в сочетании с теми или иными дефектами структуры. В связи с этим является актуальным изучение на атомном уровне взаимодействия примесных атомов с различными дефектами кристаллической решетки металлов и влияния на их свойства.

Решение перечисленных научных проблем с помощью реальных экспериментов в настоящее время весьма затруднительно, поскольку для этого необходимы исследования динамики структуры на атомном уровне. В таких условиях более эффективным является применение метода компьютерного моделирования, позволяющего с достаточной точностью в рамках модели учитывать и контролировать параметры исследуемого явления, изучать в динамике процессы, протекающие на атомном уровне с использованием различных наглядных визуализаторов структуры.

Метод молекулярной динамики обладает рядом преимуществ и наибольшей реалистичностью по сравнению с другими методами компьютерного моделирования (п. 2.1) для исследования процессов, связанных с динамикой атомной структуры. В настоящее время метод молекулярной динамики наиболее адаптирован для исследования кристаллов с решетками ГЦК и ГПУ (при исследовании динамики атомной структуры в ОЦК кристаллах возникают трудности, связанные со стабильностью решетки такого типа в молекулярно-динамических моделях, для чего необходимо использование анизотропных

потенциалов). В настоящей работе для изучения выбраны типичные ГЦК металлы: Ni, Ag, Al при рассмотрении примесей C, N, O и Pd, Ni при изучении примеси H. Набор из трех металлов Ni, Ag, Al (подробно о выборе металлов будет написано в п. 2.2.1) уникален тем, что два из них имеют почти одинаковые радиусы атомов, тогда как другие два – почти одинаковые значения электроотрицательности. Радиусы атомов: Al – 1,43 Å, Ag – 1,44 Å, Ni – 1,24 Å [1]. Электроотрицательности (шкала Полинга): Al – 1,61, Ag – 1,93, Ni – 1,91 [12]. То есть, при получении различных зависимостей для данных трех металлов будет видна взаимосвязь либо с размером атомов, либо с электроотрицательностью.

Цель настоящей работы заключается в определении с помощью метода молекулярной динамики структурно-энергетических характеристик и особенностей взаимодействия примесных атомов легких элементов C, N, O, H с различными дефектами кристаллической структуры ГЦК металлов на примере Ni, Ag и Al.

В работе решались следующие задачи:

1. Моделирование примесных атомов H, C, O, N в идеальных ГЦК кристаллах металлов: определение структурных и энергетических характеристик, изучение механизма диффузии и получение диффузионных характеристик примесных атомов в кристаллах металлов.

2. Исследование взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами и их комплексами в металлах. Расчет энергии связи примесных атомов с дефектами и определение предпочтительных мест расположения примесных атомов в дефектах.

3. Изучение взаимодействия примесных атомов с краевыми дислокациями. Определение механизма торможения примесями движущихся краевых дислокаций в ГЦК металлах.

4. Исследование взаимодействия примесей с границами наклона, определение влияния примесей на диффузию вдоль границ наклона.

5. Исследование миграции границ зерен наклона и влияния на скорость и механизм миграции примесных атомов.

6. Изучение влияния примесных атомов на скорость движения фронта кристаллизации в металлах, определение механизма торможения кристаллизации примесями.

7. Исследование взаимодействия примесных атомов с тройными стыками границ зерен в металлах. Изучение влияния примесей на диффузию вдоль стыков, на скорость и механизм миграции тройных стыков.

II ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Теоретические основы и практика применения метода молекулярной динамики

В настоящее время в физике конденсированного состояния широкое распространение получило компьютерное моделирование. Применение детерминированных компьютерных моделей открывает исследователям целый ряд новых возможностей, в частности моделирования нестационарных процессов различной длительности, изучения и прогнозирования различных процессов в материалах на различных масштабных уровнях. Характерно, что для целого ряда научно-практических задач компьютерное моделирование является фактически единственным и безальтернативным методом исследования, например для быстропротекающих процессов, сопровождающихся выделением большого количества энергии (взрывные реакции, ионная имплантация, и т.п.) и продолжительных по времени процессов (старение, упорядочение сплавов и т.д.). В ряде случаев применение комплексных многофакторных компьютерных моделей позволяет более точно воссоздать совокупность физических явлений в реальном процессе, чем при натурном эксперименте в лабораторных условиях. Не менее важными преимуществами компьютерных моделей реализованных на компьютерах и суперкомпьютерах являются: возможность наглядной визуализации динамики процессов, в том числе с использованием масштабирования различных параметров и как правило меньшие затраты на создание модели по сравнению с реальными экспериментами и методами исследования.

Для создания компьютерных моделей процессов, протекающих на атомном уровне используют в основном методы стохастических испытаний (Монте-Карло), молекулярной динамики, вариационной квазистатики [144-146].

При исследовании процессов большой продолжительности по времени (фазовые переходы порядок-беспорядок, диффузия и т.п.) часто используют стохастические методы, среди которых наибольшей популярностью пользуется метод *Монте-Карло*. В основе этого метода лежит дробление всего изучаемого явления на более простые явления, до состояния выделения некоторого элементарного события, например перемещения дислокации или вакансии, покидание атомом узла кристаллической решетки, с известными вероятностными характеристиками. Применяя генератор случайных чисел, разыгрывается совокупное поведение элементарных событий, приводящее к исследуемому явлению. В качестве критерия, ответственного за оценку вероятности перехода системы из одного состояния в другое, как правило, используют энергию данной системы [144, 147]. Метод стохастических испытаний эффективен в случаях исследования достаточно длительных по времени процессов при минимальном количестве вероятностных параметров элементарных событий, из которых он состоит.

Метод *вариационной квазистатики* (молекулярной статики) применяют, как правило, для определения конфигурации атомов в состоянии устойчивого или неустойчивого равновесия. Метод основан на минимизации потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц как функции координат, таким образом, определяются стабильная или метастабильная конфигурации. Метод вариационной квазистатики дает возможность определить статический дефект в системе, содержащей большое количество атомов, при этом не требует значительных затрат машинного времени. На первом этапе в структуре изучаемого кристалла создают дефект заданной размерности и типа, далее реализуется процедура релаксации посредством поиска (на основе множества итераций) минимума внутренней энергии системы относительно смещений атомов дефектной области [144, 145].

Возможности применения этого метода ограничены только учётом в исследуемой системе потенциальной энергии относительных смещений атомов. Такое условие реализуемо в случае нахождения материала при температуре 0 К,

когда кинетическая составляющая общей энергии равна нулю. В этом случае невозможно исследовать в материале структурно-энергетические превращения в зависимости от времени и температуры. Если необходимо исследовать структурные изменения, протекающие при различных температурах, вводят целый ряд упрощений и допущений, в частности, принимают, что потенциальная энергия исследуемой системы изменяется по параболическому закону, а параметр решётки изменяется с температурой аналогично его изменению при наличии действующего деформирующего напряжения растяжения. В некоторых случаях возникает необходимость в имитации локального разогрева системы до некоторой температуры. Его реализуют с помощью создания смещений атомов из положения устойчивого равновесия по случайному закону, соблюдая условие неизменности общего объёма системы [145]. По завершению такой процедуры, систему возвращают к поиску минимума по процедуре метода вариационной квазистатики. Характерно, что система при минимуме энергии может попасть не в основное, а в метастабильное состояние.

Метод молекулярной динамики основан на отслеживании временной эволюции или трансформации системы взаимодействующих атомов или частиц посредством интегрирования их уравнений движения, при этом молекулярно-динамические расчеты выполняются с применением классической ньютоновской механики. В то же время, имеются работы, в которых этот метод комбинируют с решением уравнений квантовой механики Шредингера [148].

Преимуществами метода молекулярной динамики являются: возможность решать задачи из области структурно-энергетических трансформаций, в кристаллических и некристаллических материалах, деформации и аморфизации атомных систем при температурно-силовых воздействиях. Его часто используют для подтверждения и проверки выводов различных теорий, например, теорий жидкостей и аморфных фаз [146, 149, 150]. Метод молекулярной динамики обеспечивает расчет различных свойств систем: термодинамических (давление, энтропия, энергия и т.п.), кинетических (коэффициенты диффузии, частоты колебаний атомов), при этом он обладает возможностью соизмерять динамику

исследуемых процессов с реальным временем. К недостаткам метода относят значительные затраты машинного времени для выполнения расчетов.

Сила, действующая на i -й атом в замкнутой системе, состоящей из N атомов, определяется по соотношению:

$$\vec{F}_i = - \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{d\varphi_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{d(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}, \quad (2.1)$$

где φ_{ij} – потенциальная функция взаимодействия пары отдельных атомов i и j ; \vec{r}_i , \vec{r}_j – радиус-векторы i -го и j -го атомов.

В нерелятивистском случае система уравнений движения имеет вид:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i, \quad (2.2)$$

где m_i и \vec{v}_i – вектор скорости и масса i -го атома;

t – время.

Скорости и позиции совокупности атомов N в расчетной ячейке описываются, как минимум, $2N$ координатами: $v_{ni}(t) = \dot{x}_{ni}(t)$ – скорости (n – индекс координатной оси) и $x_{ni}(t)$ характеризуют позиции в пространстве. В реальных условиях каждый атом характеризуется большим количеством параметров, например, для визуализации смещений атомов и расчета коэффициента диффузии необходимо сохранять начальные координаты атомов.

Решить систему уравнений (2.2) возможно с использованием численного метода интегрирования дифференциальных уравнений. Применение метода Эйлера с полушагом [144, 146] дает конечно-разностную систему уравнений:

$$\begin{aligned} v_{xi}(t + \Delta t/2) &= v_{xi}(t - \Delta t/2) + \Delta t \cdot F_{xi}(t)/m \\ x_i(t + \Delta t) &= x_i(t) + \Delta t v_{xi}(t + \Delta t/2) + (\Delta t)^2 \cdot F_{xi}(t)/(2m), \end{aligned} \quad (2.3)$$

где Δt – шаг интегрирования.

В ряде случаев в методе молекулярной динамики применяют метод интегрирования Верле [151]. Он позволяет определять положение материальной точки без вычисления ее скорости:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \cdot \vec{F}_i(t)/(2m). \quad (2.4)$$

Для уменьшения ошибок дискретизации, возникающих при решении уравнений (2.3) и (2.4), используют численные методы более высоких порядков, например, методы Рунге-Кутты. Однако целесообразность их применения не всегда оправдана. В частности, анализ результатов работы [152] показывает, что среднестатистические величины (энергия расчетного блока, температура, тепловое расширение, коэффициент диффузии и некоторые другие характеристики) не зависят от численного метода интегрирования. Последний оказывает влияние исключительно на величину флуктуации среднестатистических величин в процессе расчета. Характерно, что в некоторых случаях, с целью уменьшения погрешностей, возникающих при численном интегрировании, целесообразней уменьшать шаг интегрирования Δt , увеличив продолжительность численного эксперимента и количество опытов, а не использовать другой численный метод, который увеличивает время счета [153]. В качестве средства контроля возникающих в процессе счета ошибок возможно использование проверок, основанных на анализе физического смысла получаемых величин, например, проверка выполнения закона сохранения энергии [144].

Для выбора шага интегрирования Δt руководствуются эмпирическим правилом – флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии [144, 154]. В целях уменьшения энергетических флуктуаций на величину Δt используют различные физические и математические ограничения. Физические ограничивают шаг интегрирования до уровня менее 1/4 наименьшего периода атомных колебаний. Поскольку в случае превышения этого значения колебания атомов становятся аperiодическими, а это приведет к возрастанию энергии системы. При использовании метода

молекулярной динамики шаг интегрирования обычно находится в пределах 10^{14} – 10^{-16} с. Математические ограничения связаны с возникающими при выполнении арифметических операций погрешностями округления.

В случаях применения разностных схем существенную роль играет проблема потери устойчивости численных схем, возникновение расхождения текущей расчетной и «истиной» (с допустимой точностью) траекторий решения. Потеря устойчивости сопровождается накоплением погрешностей вычислений, как следствие, приводит не только к снижению точности моделирования, но и к полному искажению результатов и потере их физического смысла. На устойчивость в значительной степени влияют метод интегрирования (Верле, Эйлера-Коши, Эйлера, Адамса-Башфорта, Рунге-Кутта различных порядков и др.) и шаг интегрирования по времени. В задачах многих тел, при моделировании взаимодействия большого количества атомов расхождение расчетной и «истиной» траекторий решения происходит фактически при любом шаге интегрирования. Однако, как отмечено в работе [152], при использовании метода молекулярной динамики средние кинетические характеристики (коэффициент диффузии, температура, средняя энергия атома и т.п.) не зависят от шага по времени. Он влияет лишь на погрешность определения этих величин, а не на их математическое ожидание. К аналогичному выводу приходят авторы работы [153] и утверждают, что при достаточно длительных компьютерных экспериментах накапливаются ошибки, влекущие за собой рост энергии системы. В связи с этим в процессе моделирования необходимо следить за сохранением полной энергии системы. При компьютерном моделировании процессов диффузии [57, 155] установлено, что основной механизм остается одинаковым при различных шагах интегрирования, изменяются лишь моменты реализации конкретных актов диффузии. В практике математического моделирования радиационного повреждения материалов, тепловых движений легких атомов и ряда других процессов используют меньшие шаги по времени. В частности, при исследовании процессов ионной бомбардировки металлов или взаимодействия примеси водорода с металлами, используют шаги по времени на порядок меньше обычного

[156]. При моделировании процессов самодиффузии и обычных тепловых движений атомов металлов задают шаги по времени порядка 5 фс.

В методе молекулярной динамики температуру расчетной ячейки задают используя распределение Максвелла через начальные скорости атомов. Принимают, что последние имеют случайные направления и одинаковы по абсолютной величине. Суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю, а суммарная кинетическая энергия – соответствовать заданной температуре [56, 155]:

$$|\vec{v}_i| = v_{\text{кв}} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{6kT}{m_i}}, \quad \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0, \quad (2.5)$$

где $v_{\text{кв}}$ – среднеквадратичная скорость атома;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

В процессе моделирования исходное распределение скоростей быстро приближается к распределению Максвелла [56, 157, 158].

При задании температуры необходимо учитывать тепловое расширение кристаллической решетки. В связи с этим в работе для потенциалов межатомного взаимодействия определены коэффициенты теплового расширения в молекулярно-динамической модели.

В каждой расчетной итерации температура расчетного блока определяется по соотношению

$$T = \frac{2E}{3Nk}, \quad (2.6)$$

где E – кинетическая энергия расчетного блока.

Объем расчетной ячейки в используемом методе ограничен 10^3 – 10^7 атомов. Поскольку с макроскопической точки зрения это весьма малые объемы, в целях корректного распространения результатов на макрообъем, на расчетный блок накладываются граничные условия, обеспечивающие с допустимым приближением «сшивание» расчетной ячейки с внешним объемом.

Выбор граничных условий предопределяется спецификой решаемой задачи. Выделяют пять типов граничных условий.

1) *Свободные* [56, 144, 155], при которых приграничные атомы образуют свободную поверхность, контактирующую с вакуумом, и могут передвигаться так же, как и атомы внутри объема расчетного блока. Их часто используют при исследовании деформации расчетной ячейки под воздействием температурно-силовых факторов, а также в случаях отсутствия надобности в граничных условиях, например, при исследованиях с большими молекулами (полимеры, фуллерены и т.д.).

2) *Жесткие* [56, 144, 155], при которых координаты приграничных атомов зафиксированы. Предполагается, что достаточно большое количество подвижных атомных слоев компенсирует влияние фиксированности граничных атомов на исследуемое явление. Такой тип граничных условий относительно прост, однако требует большого числа атомов в расчетном блоке и не обеспечивает возможность решения задач, связанных со значительным изменением термодинамических параметров расчетного блока. Жесткие граничные условия в методе молекулярной динамики применяются, как правило, в комбинации с другими видами [56, 155].

3) *Периодические* [56, 144, 145, 155] используют в случаях, когда в некотором из направлений имеется период полной идентичности и в этом направлении целесообразно выбрать размер расчетной ячейки равным периоду идентичности. Таким образом, возможно симитировать в рассматриваемом направлении бесконечную протяженность кристалла. При этом приграничные атомы смежных сторон расчетной ячейки взаимодействуют аналогично тому, как если бы принадлежали двум соседним идентичным кристаллическим ячейкам. Периодические граничные условия являются в определенной степени точными (в той степени, в какой соблюдается полная идентичность), однако как и жесткие, не позволяют решать задачи, в которых в процессе моделирования происходит существенное изменение термодинамических параметров расчетного блока.

4) *Гибкие* (подвижные) [56, 155], являются более адекватными реальным условиям, чем жесткие и допускают перемещение граничных атомов (в некоторые периоды времени, и с определенными ограничениями) в процессе функционирования модели в соответствии с перераспределением атомов расчетной ячейки. Такие граничные условия, по сравнению с жесткими, требуют меньшего количества атомов в расчетном блоке. Гибкие граничные условия часто используются в случаях изменения в процессе компьютерного эксперимента термодинамических параметров расчетного блока.

5) *Вязкие* [159] предполагают имитацию на границах расчетного блока поглощения энергии упругих колебаний посредством построения демпфирующей области вокруг блока. При использовании таких граничных условий можно считать, что расчетный блок окружен бесконечным идеальным кристаллом. Вязкие граничные условия применяют при исследовании структуры вблизи дефектов, однако в задачах, связанных, с необходимостью термостатирования, возникает проблема соблюдения закона сохранения энергии.

До 80-х годов прошлого века в классическом методе молекулярной динамики рассматривали исключительно замкнутые системы с микроканоническим распределением, где объем системы V , число частиц N и энергия системы E сохраняются (EVN – статистический ансамбль частиц). При необходимости исследовать систему при постоянной температуре, в схему моделирования требуется введение изменений концептуально связывающих систему с тепловым резервуаром [154]. Такая система описывается каноническим ансамблем с фиксированным значением N , объема V и температуры T при $P = 0$ (TVN). Достижение фиксированной температуры и флуктуирующей полной энергии системы достигается поддержанием кинетической энергии E на заданном уровне на всей продолжительности компьютерного эксперимента.

Классическими считают EVN - и TVN -формы метода молекулярной динамики [154], часто применяемые для решения широкого круга физических задач. Для описания процессов, сопровождающихся изменениями структуры, эти методы модифицированы и дополнены. В частности, в трудах Андерсена [160]

метода молекулярной динамики получил развитие для изучения поведения системы при постоянном давлении. Впервые введена возможность изменения объема системы во времени при сохранении NPH -ансамбля (H – энтальпия). Далее, в работах Парринелло и Рахмана [161, 162], обобщающих метод Андерсена, рассмотрены изменения объема моделируемого блока и его формы, что обеспечило изучение процессов при значительных структурных преобразованиях, например, при структурных фазовых и полиморфных переходах в твердых телах, аморфизации. Ранее, при традиционной форме молекулярной динамики, исследовать такие процессы не представлялось возможным, так как сохраняющаяся форма расчетной ячейки не обеспечивала структурной реорганизации малых молекулярно-динамических систем. Ансамбль Парринелло и Рахмана [161, 162] представляет собой ансамбль с постоянным числом N частиц, приложенным тензором напряжения σ произвольной формы и сохраняющейся энтальпией ($H\sigma N$ – ансамбль статистической механики). Весьма перспективной является, предложенная в работе [163], форма метода молекулярной динамики, разработанная для исследования процессов при постоянной температуре T и напряжении σ , для $T\sigma N$ -канонического ансамбля N частиц статистической механики.

Весьма часто нюансы и специфические особенности состояния систем учитывают не только посредством модификации формы метода молекулярной динамики, но и с помощью задания для расчетного блока определенных граничных условий.

При проведении молекулярно-динамического эксперимента можно выделить следующие этапы:

- 1) построение начальной структуры расчетного блока, задание объема блока (10^3 – 10^7 атомов), начальных координат атомов, температуры, посредством задания по соотношению 2.5 соответствующих начальных скоростей или смещений атомов;

2) основной, в котором реализуется расчет траекторий движения каждого атома в блоке посредством определения, например, по формулам 2.3 или 2.4, смещения атомов за промежуток времени, соответствующий шагу интегрирования по времени. Для нахождения скорости и смещения атомов определяются силы взаимодействия между ними с помощью выбранных для данной модели потенциальных функций межатомного взаимодействия (соотношение 2.1). При расчете взаимодействий атомов на границах расчетного блока, в зависимости от специфики решаемой задачи, задаются соответствующие граничные условия (жесткие, гибкие, периодические, вязкие, свободные). При компьютерном эксперименте проводится слежение за различными параметрами и характеристиками (температурой, свободным объемом, коэффициентом диффузии, давлением и т.п.). В случаях исследования динамики атомной структуры, через определенные интервалы времени запоминается структура расчетного блока.

3) визуализация результатов расчетов с использованием вспомогательных модулей компьютерной программы реализуется посредством построения графиков зависимостей расчетных параметров.

При использовании метода молекулярной динамики можно выделить четыре основные проблемы [164], оказывающие непосредственное влияние на точность и достоверность результатов компьютерного моделирования:

- 1) реалистичность потенциала межатомных взаимодействий;
- 2) скорость счета (скорость выполнения эксперимента на компьютере);
- 3) погрешности счета;
- 4) наглядность и разнообразие визуализаторов структуры расчетного блока.

Для корректного описания межатомного взаимодействия необходимо определение потенциальной функции взаимодействия атомов. С этой целью применяют теоретические методы (основаны на приближенном решении квантовомеханической задачи вычисления энергии кристалла), эмпирические и полуэмпирические, в которых потенциал задается в виде определенной функции

(Леннард-Джонса, Борна-Майера, Морза, Ми-Грюнайзена, степенной функции и т.п.) с набором параметров, определяемых по справочным данным для соответствующего материала. В некоторых случаях применяют комбинации первопринципного и потенциального подхода, например, метод функционала электронной плотности. Точность нахождения потенциала предопределена его сложностью и скоростью выполнения компьютерного эксперимента. В связи с этим, несмотря на существующее разнообразие применяемых методов описания межатомных взаимодействий, проблема поиска оптимальной потенциальной функции до настоящего времени остается актуальной.

Скорость компьютерного счета является не менее важной проблемой молекулярно-динамического моделирования. Ее повышение позволяет увеличить длительность экспериментов, объем расчетного блока, использовать более реалистичные потенциалы межатомного взаимодействия. Скорость счета косвенно влияет на погрешность моделирования. Для увеличения скорости счета в основном используют [164]:

- 1) уменьшение объема расчетного блока, однако, это приводит к снижению реалистичности модели и росту погрешности расчета различных структурно-энергетических характеристик;

- 2) увеличение шага интегрирования по времени, при росте погрешности расчета траекторий движения атомов для используемых потенциалов и численного метода интегрирования;

- 3) упрощение функции потенциала, табулирование потенциала, введение «радиуса обрезания» потенциала. Сила взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между атомами. В связи с этим нет необходимости учитывать взаимодействие с удаленными атомами;

- 4) оптимизацию программного кода, при которой исключают «лишние» функции в основном цикле компьютерной программы, в частности, в цикле перебора всех атомов при расчете их взаимодействий и смещений;

- 5) расчет силы взаимодействия двух атомов (в случае использования парных потенциалов) осуществляют только один раз, учитывая, что силы

взаимодействия пары атомов равны по модулю и противоположны по направлению;

б) разбиение объема расчетного блока на ячейки с присвоением им номера. В этом случае в процессе расчета сил взаимодействия атомов нет необходимости в переборе всех атомов расчетного блока с целью выяснения какие из них находятся внутри радиуса действия потенциала – «радиуса обрезания». Достаточно рассмотреть лишь атомы, находящиеся в соседних ячейках [165];

7) параллельную обработку данных несколькими процессорами [166].

Погрешности счета, возникающих при вычислении траекторий движения атомов в процессе эксперимента предопределяются численным методом, применяемым для решения уравнений движения и «округлением» переменных величин до определенного знака после запятой. Для уменьшения ошибок дискретизации, возникающих при решении уравнений движения, используют численные методы более высоких, чем метод Эйлера и Верле, порядков, в частности, метод Рунге-Кутты. В общем случае погрешности могут быть минимизированы посредством уменьшения шага интегрирования по времени, повышения продолжительности компьютерных экспериментов и количества опытов или объема расчетного блока. Все перечисленные процедуры приводят к увеличению времени, затрачиваемому на компьютерные эксперименты.

При компьютерном моделировании динамики атомной структуры важную роль играет визуализация полученных результатов и их наглядное, информативное представление. В зависимости от специфики решаемой задачи молекулярной динамики требуется индивидуальный подход к выбору способа визуализации результатов. В основном выделяют три типа визуализации:

1) построение графиков и диаграмм, отражающих структурно-зависящие параметры, например, диаграммы кристаллографической ориентации, радиального распределения, фазового состава и т.п.;

2) двумерные сечения трехмерной модели или визуализаторы структуры двумерных моделей, например, распределение потенциальной энергии или фаз,

области сжатия и растяжения, траектории и смещения атомов в двухмерных моделях и т.п.;

3) трехмерные визуализации, например, дефектных областей с помощью отображения не соответствующих идеальному кристаллу потенциальной энергии и свободного объема, атомные смещения и т.п.

2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия в системах металл – примесной атом С, N или O

2.2.1 Выбор ГЦК металлов для проведения исследований

Примеси легких элементов в металлах находятся в атомарном состоянии. Вследствие своего сравнительно небольшого размера, атомы С, N, O занимают, как правило, октаэдрические пустоты (т.е. пустоты с наибольшим свободным объемом) в ГЦК, ГПУ и ОЦК кристаллических решетках металлов [1,9,17-25]. При упорядоченном расположении легких атомов в междоузлиях металлов образуются фазы внедрения. Первым критерием возможности образования фаз внедрения в рассматриваемом металле обычно указывают отношение радиусов атомов внедрения и металла. Радиусы атомов С, N, O немного разнятся в литературе и зависят от того, в какой химической связи участвуют. Обычно это 0,77 Å для С, 0,71 Å для N и 0,65 Å для O [1, 2]. Согласно правилу Хэгга, при соотношении радиусов менее чем 0,59, металл имеет тенденцию к формированию фаз внедрения с образованием простых структур [1, 22]. Из ГЦК металлов к таковым относятся все, кроме Ni и Cu, однако при этом стабильные карбиды и нитриды образуют далеко не все ГЦК металлы, что указывает на влияние еще одного фактора.

Вторым важным критерием является прочность химической связи, которая, согласно, например, [2], косвенно зависит от разности электроотрицательностей взаимодействующих элементов. Как правило, чем ниже электроотрицательность металла, тем выше тенденция к взаимодействию с легкими элементами и

образованию с ними прочных связей с переходом от металлического типа к ковалентному. Сами легкие элементы C, N, O обладают одними из самых высоких значений электроотрицательности, т.е. способностью притягивать электроны при образовании химической связи: C – 2,55, N – 3,04, O – 3,44 [2, 12].

На рисунке 2.1 показано распределение ГЦК металлов по радиусу атомов и электроотрицательности (по шкале Полинга). Значения взяты из [2, 12]. Металлы платиновой группы, золото и свинец практически не образуют карбидов и нитридов (они, как правило, нестабильны и для их образования нужны особые условия). Алюминий образует очень прочные карбиды, нитриды и окислы с высокими значениями твердости и температуры плавления. Ni, Cu, Ag находятся между указанными металлами по электроотрицательности и, действительно, могут образовывать карбиды и нитриды, но нестабильные.

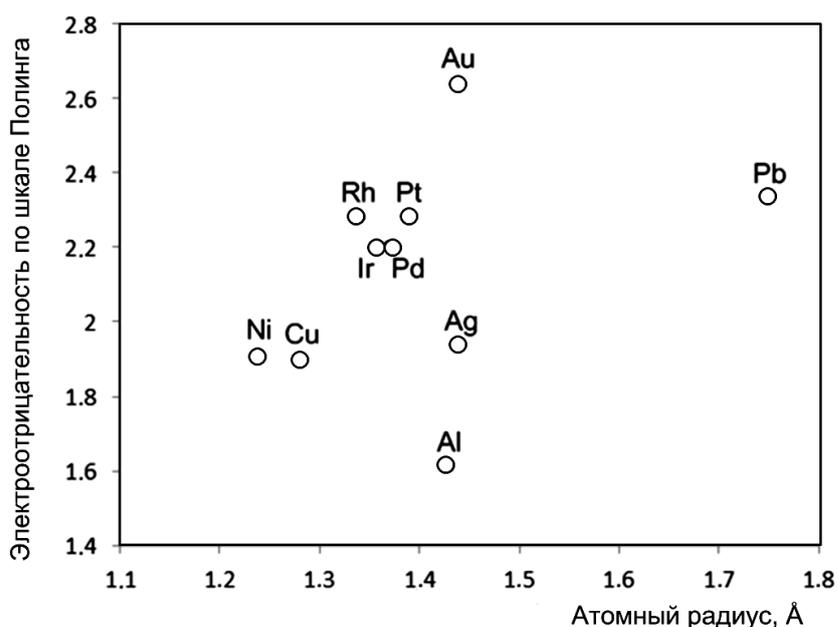


Рисунок 2.1 – Распределение ГЦК металлов по электроотрицательности и атомному радиусу

Из ГЦК металлов для дальнейшего изучения и поиска потенциалов были выбраны Ni, Ag, Al. Этот набор из трех металлов уникален тем, что два из них имеют почти одинаковые радиусы атомов, тогда как другие два – почти одинаковые электроотрицательности. Радиусы атомов: Al – 1,43 Å, Ag – 1,44 Å, Ni – 1,24 Å [1]. Электроотрицательности (шкала Полинга): Al – 1,61, Ag – 1,93, Ni

– 1,91 [12]. Таким образом, при получении различных зависимостей для данных трех металлов будет видна взаимосвязь либо с размером атомов, либо с электроотрицательностью.

2.2.2 Построение потенциалов

Поиск параметров потенциалов для рассматриваемых взаимодействий проводился нами по эмпирическим зависимостям, наблюдаемым для большого ряда металлов, имеющих примеси С, N или O. Для этого были выбраны наиболее известные и изученные характеристики: температура плавления или разложения соответствующего химического соединения металла с легким элементом и энергия активации диффузии примесного атома в кристаллической решетке металла.

Одним из универсальных критериев, по которому можно оценить прочность межатомных взаимодействий и, соответственно, глубину энергетической ямы потенциала межатомного взаимодействия, является температура плавления или разложения вещества. На рисунке 2.2 приведены зависимости температуры плавления или разложения химического соединения металла с углеродом, азотом или кислородом от разницы электроотрицательностей $\Delta\chi$ металла и примеси.

Значения температур взяты из [1, 167, 168]. В качестве аргумента рассматривались также температура плавления металла T_m и произведение этих величин $T_m \cdot \Delta\chi$. Наибольшая корреляция наблюдалась от величины $\Delta\chi$. Как можно видеть на рисунке 2.2, в рамках одного типа химического соединения (карбиды, нитриды или оксиды) зависимости от разности электроотрицательностей имеют хорошо заметный линейный характер. Можно сделать вывод, что яма потенциала, действительно, пропорциональна $\Delta\chi$, но в рамках одного и того же типа соединения. На правой вертикальной шкале на рисунке 2.2 приведены соответствующие значения глубин потенциалов, по данным литературных источников, для связей различных металлов с атомами легких элементов. При калибровке правой шкалы в качестве ориентиров выбраны наиболее изученные и часто встречаемые потенциалы для таких связей, как Fe-C, Al-O, Al-C. Значения

глубин потенциалов на рисунке для систем металл-углерод взяты из работ [17, 169-172], для систем металл-азот – из [172], для систем металл-кислород – из [173 – 175]. Видно, что в случае взаимодействия металлов с углеродом совпадение, за исключением пары точек, достаточно хорошее. Для примесей азота и кислорода сведений в литературе крайне мало, большие глубины потенциалов на рисунке 2.2 для них объясняются, как правило, тем, что они были найдены не для твердых растворов, а для нитридов и оксидов, которые, как известно, являются более прочными соединениями.

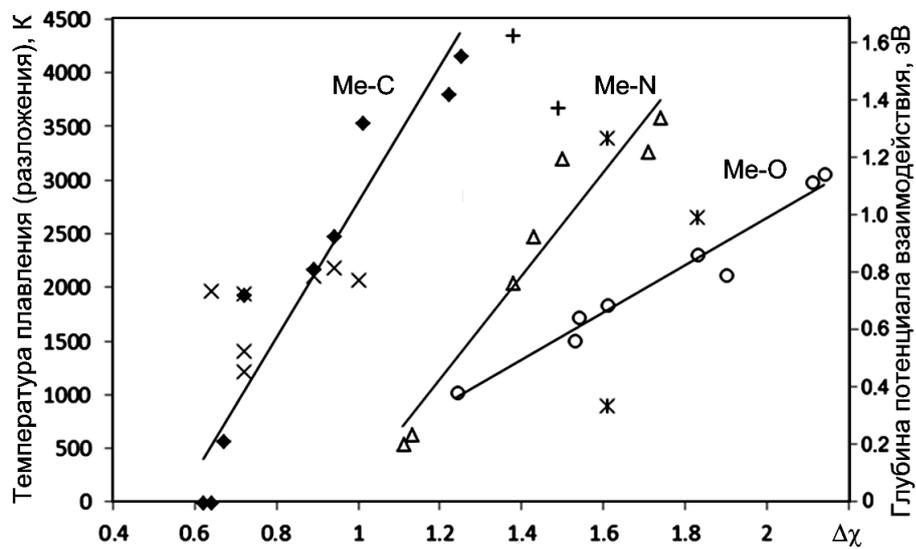


Рисунок 2.2 – Зависимости температуры плавления или разложения химического соединения (соответствующего карбида, нитрида или оксида) и глубины потенциала взаимодействия атомов металла и примеси от разности электроотрицательностей металла и примеси (× - потенциалы металл-углерод, + - потенциалы металл-азот, * - потенциалы металл-кислород)

С помощью вышеприведенных зависимостей были найдены эмпирические значения глубин потенциалов для связей Al, Ni, Ag с C, N, O, которые будут приведены ниже в общей таблице.

Второй экспериментально определяемой величиной, которая использовалась для поиска потенциалов, являлась энергия активации диффузии легких атомов в металле. В работе [8], например, говорится, что эта величина линейно зависит от температуры плавления металла. В связи с этим проанализированы зависимости найденных в литературе значений энергии

активации диффузии от различных комбинаций трех параметров: температуры плавления металла T_m , разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ и отношения радиусов атомов внедрения и металла r_i/r_0 . Значения энергии активации диффузии для разных систем взяты из работ [8, 23, 61, 65 – 73].

Разброс значений энергии активации даже для одной и той же системы у разных авторов может существенно отличаться. Тем не менее, некоторые общие закономерности были найдены. Более всего энергия активации коррелирует с произведениями $T_m \cdot \Delta\chi \cdot r_i/r_0$ (рисунок 2.3 а) и $\Delta\chi \cdot r_i/r_0$ (рисунок 2.3 б).

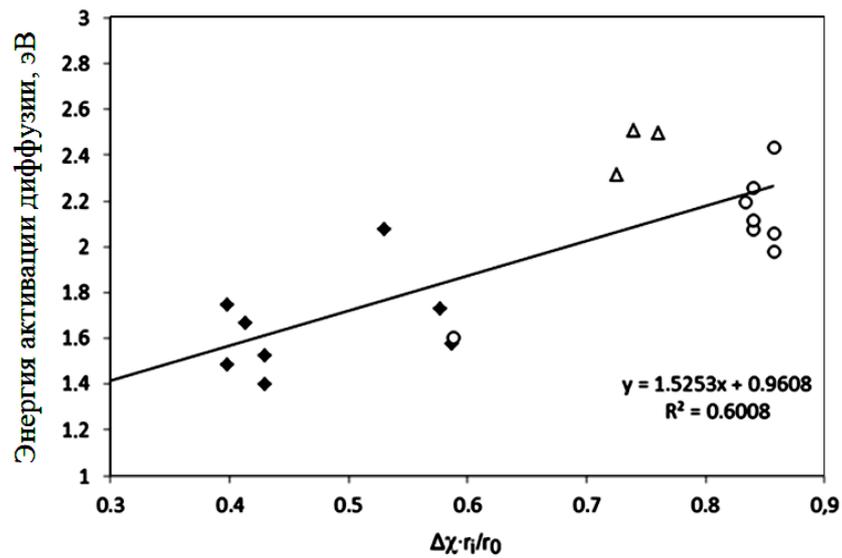
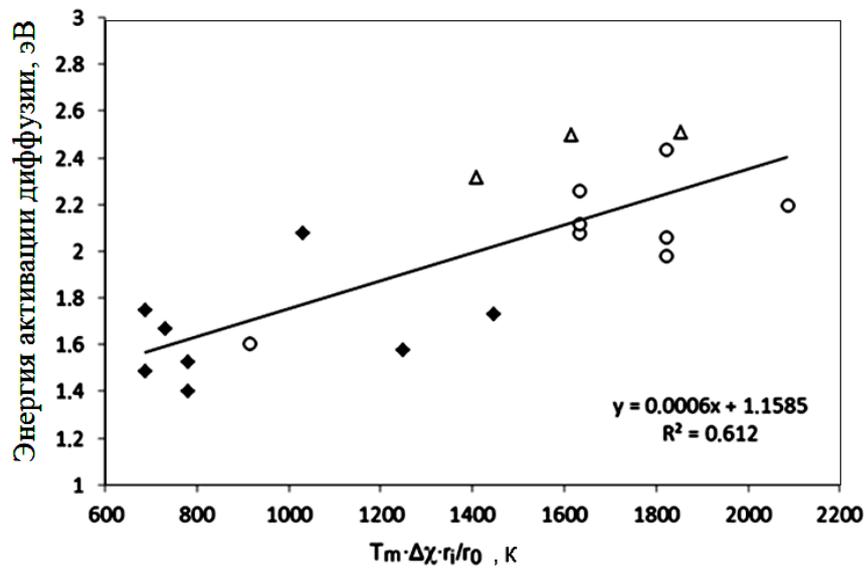


Рисунок 2.3 – Зависимости энергии активации диффузии примесных атомов в кристаллической решетке металла от $T_m \cdot \Delta\chi \cdot r_i/r_0$ (а) и $\Delta\chi \cdot r_i/r_0$ (б)

Доминирующим аргументом в данном случае вновь выступает разница электроотрицательностей $\Delta\chi$. Относительный размер атомов и температура плавления металла в меньшей степени влияют на энергию активации диффузии внедрений в металлах.

С помощью найденных аппроксимаций были рассчитаны эмпирические энергии активации диффузии атомов С, N, О в Al, Ag, Ni, которые использовались при поиске параметров потенциалов (они будут приведены ниже в общей таблице).

Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались многочастичными потенциалами Клери-Росато [176], построенными в рамках модели сильной связи. Потенциал, разработанный Клери и Росато, относится к семейству популярных в настоящее время ЕАМ (embedded atom model) потенциалов и включает все их преимущества. Он состоит из парной составляющей и многочастичной, учитывающей распределение электронной плотности. Потенциал Кюери-Росато хорошо зарекомендовал себя при вычислении различных структурных и энергетических характеристик и прошел апробацию по ряду известных величин. В частности, было произведено успешное сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, межузельных атомов и их малых комплексов) [56, 57], ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоёмкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.), а также фононных спектров [56, 177, 178].

Потенциальная энергия i -го атома в модели Клери-Росато находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}, \quad (2.7)$$

где A , p , q , ξ , r_0 – параметры потенциала;

r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов Клери-Росато взяты из работы [176].

Для описания взаимодействий атомов примесей легких элементов с атомами металла и атомов примесей друг с другом были выбраны парные потенциалы Морзе:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} (\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2), \quad (2.8)$$

где α , β , D – параметры потенциала,

r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами. Потенциалы Клеры-Росато и Морзе хорошо зарекомендовали себя в многочисленных расчетах, выполненных методом молекулярной динамики [56, 155]. Парные потенциалы сравнительно часто используются различными исследователями для описания межатомных взаимодействий в системах металл-примесь.

В таблице 2.1 приведены полученные в настоящей работе эмпирические значения глубин потенциалов и значения энергии активации диффузии примеси в металле (Q_1 и Q_2 соответственно для зависимостей, представленных на рисунках 2.3 а и б). В правой части таблицы приведены найденные в работе параметры потенциалов Морзе для рассматриваемых связей, а также рассчитанные в молекулярно-динамической модели значения энергии активации диффузии примеси.

Энергия активации диффузии атома легкого элемента в кристаллической решетке металла рассчитывалась по методике, описанной в [179] и заключающейся в поиске разности энергии расчетного блока, содержащего внедрение в позиции перевальной точки (между тремя атомами в плоскости (111)) при переходе из октаэдрической поры в тетраэдрическую, и расчетного блока, содержащего внедрение в октаэдрической поре. В каждом случае, естественно, проводилась динамическая релаксация структуры. Подробнее механизм диффузии примесных атомов в ГЦК кристаллической решетке металлов будет описан в п. 3.2.

Таблица 2.1 – Эмпирические параметры для поиска параметров потенциалов и найденные с их помощью параметры потенциалов Морзе взаимодействия атомов металла и примеси

	r_i+r_0 , Å	h^* , эВ	Q_1 , эВ	Q_2 , эВ	α , Å ⁻¹	β	D , эВ	Q , эВ
Al-C	2,20	0,90	1,44	1,73	2,59263	300	0,90	1,34
Ag-C	2,21	0,15	1,40	1,47	2,96429	700	0,15	1,43
Ni-C	2,01	0,20	1,57	1,57	2,63598	200	0,20	1,57
Al-N	2,14	0,84	1,56	2,04	2,66532	300	0,84	1,51
Ag-N	2,15	0,26	1,56	1,80	3,01255	650	0,26	1,64
Ni-N	1,95	0,30	1,83	1,95	3,03257	370	0,30	1,86
Al-O	2,08	0,84	1,62	2,23	2,74220	300	0,84	1,76
Ag-O	2,09	0,58	1,66	2,00	2,58068	220	0,58	1,87
Ni-O	1,89	0,60	1,99	2,18	2,71735	170	0,60	2,04

Для описания взаимодействий атомов примеси друг с другом в металлах за основу взяты потенциалы, предложенные другими авторами. Для связи С-С парные потенциалы из [172, 173] трансформированы в потенциалы Морзе. Для связей N-N и O-O взяты потенциалы из работ [180, 181]. Параметры потенциалов приведены в таблице 2.2. На рисунке 2.4 изображены все найденные в настоящей работе потенциалы.

Таблица 2.2 – Параметры потенциалов Морзе для взаимодействий примесных атомов друг с другом в металле

	α , Å ⁻¹	β	D , эВ
C-C	2,62351	190	0,65
N-N	1,55580	700	0,001
O-O	1,26829	500	0,001

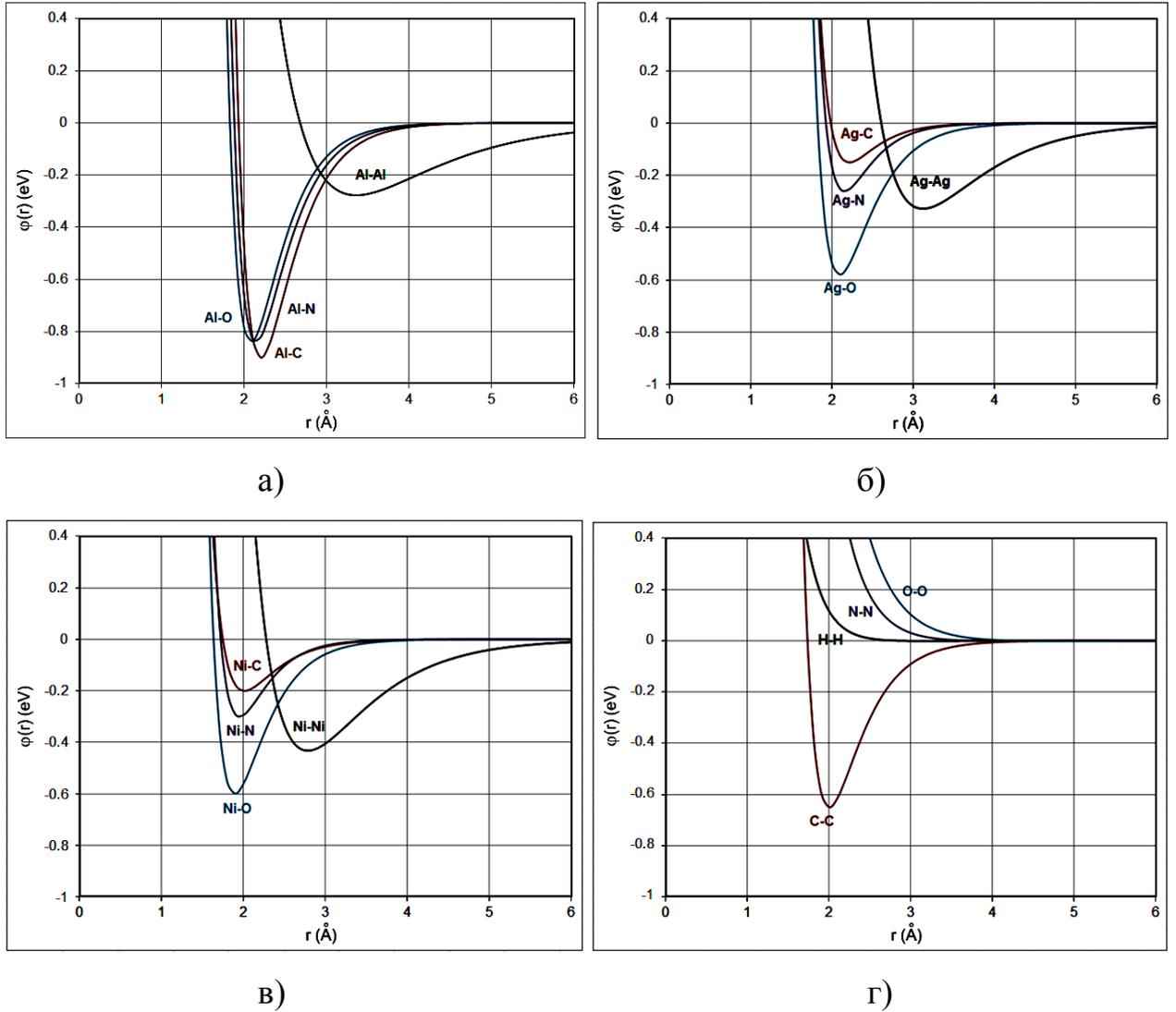


Рисунок 2.4 – Парные потенциалы взаимодействий примесных атомов легких элементов с Al (а), Ag (б), Ni (в) и потенциалы взаимодействия примесных атомов друг с другом в металле (г)

В литературе, к сожалению, имеется весьма мало сведений об энергии связи атомов легких элементов с дефектами кристаллической решетки металлов. Эта величина была бы полезна для дополнительной апробации потенциалов. Для ГЦК металлов найдено только значение энергии связи атома углерода с вакансией в γ -Fe: 0,37-0,41 эВ [37], 0,67 эВ [23]. Эта величина в работе [37] была найдена экспериментально и с помощью первопринципных вычислений; в [23] – только с помощью вычислений. К γ -Fe по характеристикам из рассматриваемых металлов ближе Ni (радиусы атомов: 1,29 Å (γ -Fe) и 1,24 Å (Ni); разности электроотрицательностей с C: 0,72 (Fe) и 0,64 (Ni)). Энергия связи атома углерода

с вакансией в никеле, найденная с использованием потенциалов, полученных в настоящей работе, оказалась равна 0,70 эВ, что близко к значениям из [23].

2.3 Определение потенциалов межатомного взаимодействия в системах металл–водород

2.3.1 Потенциалы для систем Pd-H и Ni-H

Для описания взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла использовались парные потенциалы Морзе (2.8), широко применяемые исследователями [91, 182 – 185] для описания межатомных взаимодействий в системах металл-водород.

При моделировании взаимодействия атомов водорода с помощью парных потенциалов вводится допущение о локализации атомов водорода. Для атома водорода длина волны де Бройля при низких температурах может быть соизмерима с параметром решетки кристаллической матрицы. По данным [4, 5, 100] для процессов диффузии водорода в металлах характерен квантовый (подбарьерный) механизм диффузии при низких температурах, который проявляется в чистых кристаллах вплоть до комнатной температуры. При этом увеличение температуры и рост несовершенства кристаллической решетки металла приводят к снижению вклада подбарьерной диффузии, и усилению роли классических надбарьерных механизмов. При температурах выше комнатной диффузия водорода происходит по надбарьерному механизму [4, 5, 100].

Для описания взаимодействия атомов в системе металл-водород существует несколько типов потенциалов, которые отличаются методикой поиска параметров последних и видом потенциальной функции. Ряд известных потенциалов построены на основе первопринципных моделей, которые зачастую не учитывают экспериментальных данных по энергиям активации диффузии водорода, связи с дефектами-ловушками, дилатационных свойств и других факторов.

В данной работе для моделирования процессов межатомного взаимодействия в системе металл-водорода использованы потенциалы Морзе, разработанные научным коллективом [186] на основе учета известных типов потенциалов и экспериментальных данных по энергиям абсорбции, активации диффузии водорода, связи с точечными дефектами. В качестве ГЦК металлов в выбраны Pd и Ni [186]. Такой выбор обусловлен повышенным интересом к данным металлам и обширными экспериментальными данными, представленными в специальной литературе.

В кристаллической решетке металлов и в области дефектов водород пребывает в атомарном состоянии [87]. Полуэмпирические потенциалы, описывающие взаимодействие в металлах атомов водорода друг с другом, можно разделить на две группы. Для первой группы потенциалов используют расчеты взаимодействия атомов водорода в электронном газе соответствующей плотности, определяемой в зависимости от металла [91, 121, 187 – 189]. По данным [188] эта связь значительно слабее, чем в вакууме. Вторая группа потенциалов базируется на характеристиках металлического водорода (параметр решетки, энергия сублимации, модуль всестороннего сжатия), полученных первопринципными методами [182 – 184]. Потенциалы первой и второй групп существенно отличаются. Для потенциалов второй группы характерны более глубокая и смещенная правее потенциальная яма, соответствующая большим межатомным расстояниям (рисунок 2.5).

Особого внимания заслуживает потенциал взаимодействия атомов водорода друг с другом в металлах Доу и Баскеса [121, 187] основанный на методе погруженного атома. На рисунке 2.5 представлена отталкивающая составляющая потенциала (потенциал 1). Авторы [121] отмечают, что при построении потенциала они преследовали цель минимизировать различные допущения и учесть все возможные аспекты электронной структуры при взаимодействии атомов. Однако, радиус действия потенциала ограничен только одной координационной сферой ГЦК решетки. Весьма малый радиус «обрезания»

потенциала снижает его достоверность, в связи с этим наибольший интерес вызывает только часть потенциала, отвечающая за отталкивание.

На рисунке 2.5 представлены потенциалы связи Н-Н из работ [91, 121, 183 – 184, 187 – 189]: 1 – отталкивающая составляющая потенциала Доу и Баскеса, найденного методом погруженного атома (связи Н-Н в Pd и Ni) [121, 187]; 2 – парный потенциал из работы [91] (связь Н-Н в Al); 3 – потенциал, использованный в работе [189] для описания взаимодействия Н-Н в Ni (в работе [189] отмечено, что авторами использована отталкивающая составляющая потенциала Доу и Баскеса (потенциал 1), однако авторы по каким-то соображениям, не упомянутым в статье, сместили его правее); 4 – потенциал, представленный в работе [188], учитывает только отталкивание (связи Н-Н в Pd и Ag); 5 – потенциал взаимодействия Н-Н в Al [183]; 6 – потенциал взаимодействия Н-Н в ряде ГПУ металлов [182]. Потенциалы 4 – 6 принадлежат ко второй группе, они построены с использованием характеристик металлического водорода. Из рисунка 2.5 хорошо видно, что они смещены вправо вдоль оси расстояния между атомами относительно потенциалов первой группы, для них, как было отмечено выше, характерна более глубокая потенциальная яма.

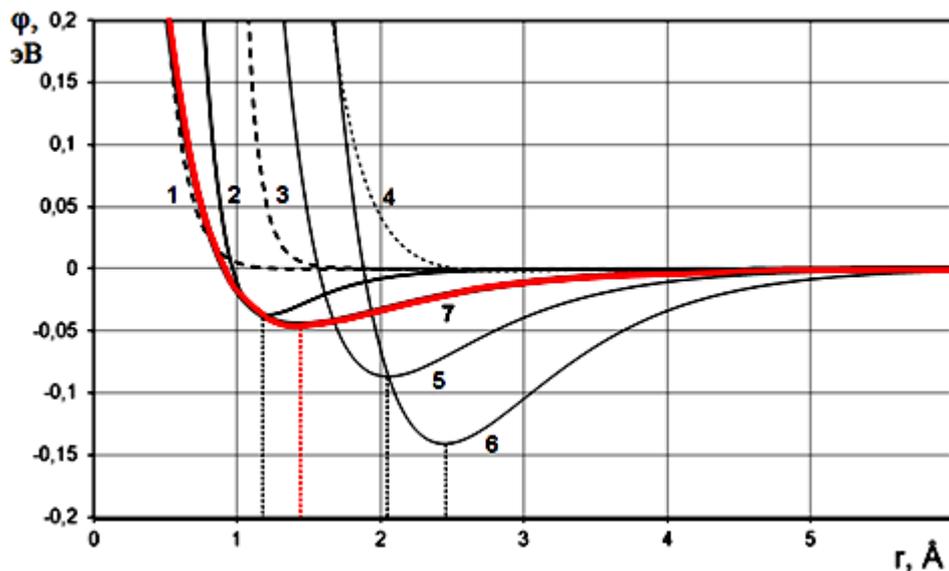


Рисунок 2.5 – Потенциалы взаимодействия Н-Н в металлах: 1 – Pd и Ni [121, 187]; 2 – Al [91]; 3 – Ni [189]; 4 – Pd и Ag [188]; 5 – Al [183]; 6 – ряде ГПУ металлов [184]; 7 – потенциал, определенный в работе [186]

Подбор параметров потенциала Н-Н (рисунок 2.5 кривая 7) в работе [186] выполнен с учетом результатов первопринципных расчетов, полученных другими авторами. В работе [188] показано, что в электронном газе металла потенциал взаимодействия Н-Н имеет минимум ориентировочно при $r = 1,5 \text{ \AA}$ и может быть охарактеризован как сравнительно «мягкий». Авторы работ [98, 106] отмечают, что энергии связи атомов водорода в соседних октаэдрических порах в железе и вольфраме на расстояниях 2,03 и 2,22 \AA равны 0,044 и 0,02 эВ соответственно.

Особого внимания заслуживают работы [91, 189], в которых потенциалы взаимодействия атомов металла с атомами водорода определены как среднее потенциалов взаимодействия Н-Н и Ме-Ме. Однако большинство потенциалов не позволяют одновременно с высокой степенью точности и достоверности описать эмпирические величины, например энергию активации надбарьерной диффузии водорода в металле при различных температурах, энергию абсорбции, энергию связи с дефектами-ловушками, в частности, с вакансией, дилатацию и др. Потенциалы взаимодействия, представленные в работе [186], с более высокой степенью точности воспроизводят экспериментальные данные.

В общем случае под энергией абсорбции E_{ab} водорода подразумевают работу, которую необходимо затратить, для того чтобы поместить один атом водорода в объем металла с учетом работы разрыва связи Н-Н в молекуле двухатомного водорода H_2 (энергия диссоциации). E_{ab} определена по соотношению

$$E_{ab} = (U_H - U_0) + \frac{1}{2} E_{disc}, \quad (2.9)$$

где U_H и U_0 – потенциальные энергии кристалла, содержащего атом водорода, с учетом релаксации атомной структуры и идеального кристалла металла соответственно;

$E_{disc} = 4,485 \text{ эВ}$ – энергия диссоциации молекулы водорода H_2 [6, 87, 188].

Для расчета величины U_H в расчетный блок кристалла Pd или Ni в октаэдрическую пору ГЦК решетки вводился атом водорода (энергия связи атома

Н с октаэдрической выше, чем с тетраэдрической), затем проводилась динамическая релаксация и после нее охлаждение до 0 К.

Энергия связи водорода с вакансией E_{bv} рассчитывалась как разность потенциальной энергии расчетного блока, содержащего вакансию и атом водорода в октаэдрической поре на таком расстоянии друг от друга, которое исключает взаимодействие вакансии и водорода, и потенциальной энергии расчетного блока, содержащего атом водорода в вакансии. В обоих случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация, после которой расчетный блок охлаждался до 0 К.

Для нахождения энергии активации миграции точечного дефекта Q в молекулярно-динамической модели используют статический или динамический методы [57]. Статический метод основан на определении величины энергетического барьера на пути миграции при заданной известной траектории миграции дефекта. Динамический метод основан на определении зависимости коэффициента D диффузии от температуры T при введении в расчетный блок одного дефекта рассматриваемого типа, в частности атома водорода. Дополнительно динамический метод позволяет определить предэкспоненциальный множитель D_0 в уравнении Аррениуса. Более детально методы рассмотрены в п. 3.2.

В работе [186] энергию активации надбарьерной диффузии водорода в Pd и Ni определяли с применением обоих методов. В ГЦК металлах механизм надбарьерной диффузии водорода основывается на последовательном пересечении октаэдрических и тетраэдрических пор. В связи с этим, при расчетах с использованием статического метода, энергия активации определялась как разность энергий расчетного блока кристалла, содержащего атом водорода в октаэдрической поре и в позиции «перевальной» точки при миграции в соседнюю тетраэдрическую пору (в центре треугольника, образованного тремя атомами металла в плоскости типа (111)). Перед определением энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация структуры и последующее охлаждение до 0 К.

В общем случае концентрация водорода в металле может быть различной, в связи с этим для сравнения расчетных данных с экспериментальными, при определении предэкспоненциального множителя D_0 концентрацию водорода задавали соответствующей той, которая указана в работах [66, 87, 98, 190 – 192], для Pd и Ni - в среднем 0,5 %.

На рисунке 2.6 представлены полученные в работе [186] потенциалы взаимодействия Pd-H и Ni-H. В таблице 2.3 для сравнения приведены экспериментальные данные, по которым подбирались параметры потенциалов и результаты расчетов на молекулярно-динамической модели. Радиус действия описывающих связи H-H, Pd-H и Ni-H потенциалов Морзе ограничивался пятью координационными сферами (порядка 6 – 6,5 Å для различных металлов). В таблице 2.4 приведены основные параметры потенциалов.

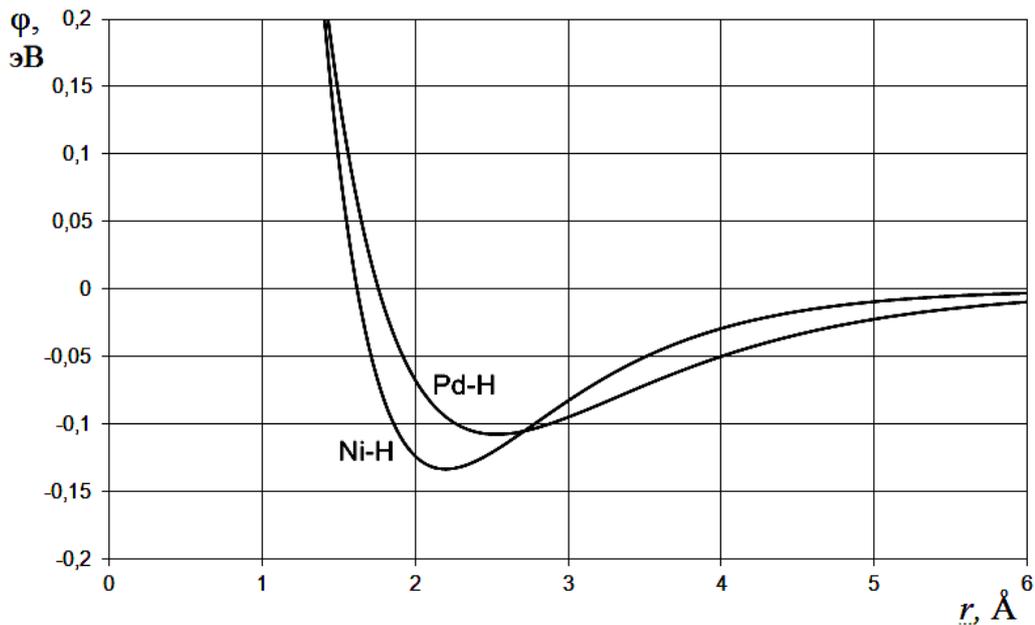


Рисунок 2.6 – Потенциалы взаимодействия Pd-H и Ni-H по данным [186]

Анализ данных, представленных на рисунке 2.6 и в таблицах 2.3 и 2.4, показывает, что рассмотренные потенциалы взаимодействий атомов водорода с атомами металла в Pd и Ni с достаточно высокой степенью точности воспроизводят эмпирические характеристики: энергии абсорбции E_{ab} , энергии активации надбарьерной диффузии водорода в металле (при различных температурах) E_m , энергии связи с вакансией E_{bv} .

Таблица 2.3 – Значения параметров, полученных эмпирическим путем и в результате расчетов с использованием молекулярно-динамической модели

Параметр (метод)	Pd-H		Ni-H	
	эксперимент	модель	эксперимент	модель
1. Энергия абсорбции E_{ab} , эВ	-0,08 ÷ -0,12 [6, 186]	-0,100	0,15 ÷ 0,17 [87,121,185]	0,160
2. Энергия связи с вакансией E_{bv} , эВ	0,25 ÷ 0,27 [114,122,123]	0,262	0,32 ÷ 0,54 [116,121]	0,401
3. Энергия активации надбарьерной диффузии E_m , эВ - (статический) - (динамический)	0,22 ÷ 0,25 [66,87,98,187]	0,235 0,230	0,33 ÷ 0,42 [66,189,190]	0,375 0,340
4. Предэкспоненциальный множитель D_0 , м ² /с	$2 \cdot 10^{-7} \div 8 \cdot 10^{-7}$ [66,87,98,187]	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7} \div 9 \cdot 10^{-7}$ [66,189,190]	$15,1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2.4 – Параметры потенциалов Морзе для различных связей по данным работы [186]

Связи Параметры	H-H	Pd-H	Ni-H
α , Å ⁻¹	1,3	0,9	1,2
β	6,5	9,76	14
D , эВ	0,045	0,10737	0,1331

2.3.2 Проблема агрегации примесных атомов водорода в металлах в молекулярно-динамических моделях

При введении высокой концентрации водорода в Pd и Ni [193, 194] и использовании потенциалов, разработанных в [186] для систем Pd-H и Ni-H, в молекулярно-динамической модели нами было отмечено образование агрегатов атомов водорода, состоящих обычно из нескольких десятков атомов водорода в кристаллической решетке металла. Подобное поведение примеси водорода не находит экспериментального подтверждения. В связи с этим возникает вопрос о корректности потенциалов, применяемых для описания взаимодействия атомов

водорода друг с другом в металлической матрице. В настоящей работе проведено моделирование диффузии водорода в условиях его высокой концентрации в палладии и никеле с использованием пяти различных потенциалов, описывающих взаимодействие Н-Н в металлах, взятых из работы [186] и трудов других авторов.

Расчетный блок кристаллов Pd или Ni имел форму параллелепипеда и содержал 27000 атомов. Были использованы периодические граничные условия. При исследовании диффузии атомов водорода в кристаллических решетках Pd и Ni концентрация водорода достигала 50 %. Атомы водорода вводились в октаэдрические пустоты. В процессе компьютерного эксперимента они покидали начальные позиции и мигрировали в кристаллической решетке. Шаг интегрирования по времени движения атомов в методе молекулярной динамики составлял 1 фс.

Для исследования причин агрегации атомов водорода в металлах в молекулярно-динамических моделях для описания взаимодействий Н-Н в настоящей работе использовано пять разных парных потенциалов, представленных в трудах [91, 183, 184, 186, 195] (рисунок 2.7).

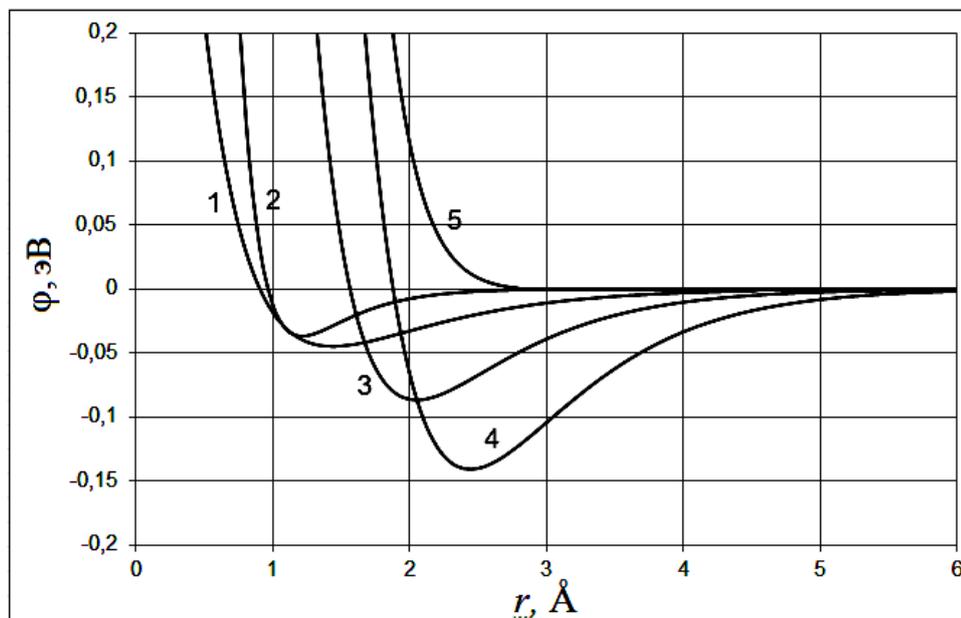


Рисунок 2.7 – Потенциалы взаимодействия Н-Н в металлах:

1 – в Pd и Ni [186]; 2 – в Al [91]; 3 – в Al [183]; 4 – в ряде ГПУ металлов [184];

5 – в ряде ГЦК и ГПУ металлов [195]

Из рисунка 2.7 видно, что приведенные потенциалы существенно отличаются друг от друга. Значительный разброс вызван, в основном, ограниченным количеством данных, используемых для подбора потенциалов и различными подходами поиска параметров потенциалов.

Как было отмечено выше, полуэмпирические потенциалы, описывающие взаимодействие атомов водорода друг с другом в металлах, можно классифицировать на две группы. Одна основана на использовании расчетов взаимодействия атомов водорода в электронном газе определенной плотности, определяемой в зависимости от металла [91, 188, 195]. Другая основана на характеристиках металлического водорода (энергия сублимации, модуль всестороннего сжатия, параметр решетки), полученных первопринципными методами [182 – 184]. На рисунке 2.7 ко второй группе относятся потенциалы 3 и 4. Потенциал 5 относится к первой группе, но в нем учтено кулоновское отталкивание ионов водорода. Характерно, что в отношении заряда водорода в металлах во второй половине прошлого века конкурировали две модели: H^+ (протонная) и H^- (анионная) [87]. В 80-х годах прошлого века с применением методов *ab initio* показано [87], что протон в металле в большинстве случаев экранируется электронами даже сильнее, чем в вакууме, и имеет отрицательный эффективный заряд, не кратный элементарному, вследствие участия электронов водорода в металлической связи, соответственно, примесные атомы водорода в металлах имеют дополнительное кулоновское отталкивание.

На рисунке 2.8 изображены агрегаты атомов водорода, которые образовались в кристалле палладия после молекулярно-динамического эксперимента в течение 100 пс при температуре 700 К. Для никеля были получены аналогичные результаты, т.е. размеры агрегатов были такими же, как и для палладия. Это свидетельствует о том, что образование агрегатов в первую очередь определяется взаимодействием атомов водорода друг с другом.

Поскольку концентрация водорода задавалась весьма высокой, атомы водорода активно взаимодействовали друг с другом и недостатки описания их взаимодействия хорошо заметны. Видно, например, что чем глубже энергетическая яма потенциала Н-Н (выше энергия связи двух атомов водорода друг с другом), тем больший размер имеют агрегаты атомов водорода. Более

активно объединение атомов водорода и образование самых больших агрегатов происходило при использовании потенциала, представленного в работе [184] (0,141 эВ) (рисунок 2.8 а). Далее по величине следуют агрегаты, образовавшиеся при использовании потенциала из работы [183] (0,087 эВ) (рисунок 2.8 б). При описании взаимодействий Н-Н на основе потенциалов [91, 186] (0,035 и 0,045 эВ соответственно) (рисунок 2.8 в) агрегаты относительно невелики не стабильны. Атомы водорода не образовывали агрегатов (рисунок 2.8 г) при использовании потенциала [195], фактически не имеющего энергетической ямы (всего 0,001 эВ).

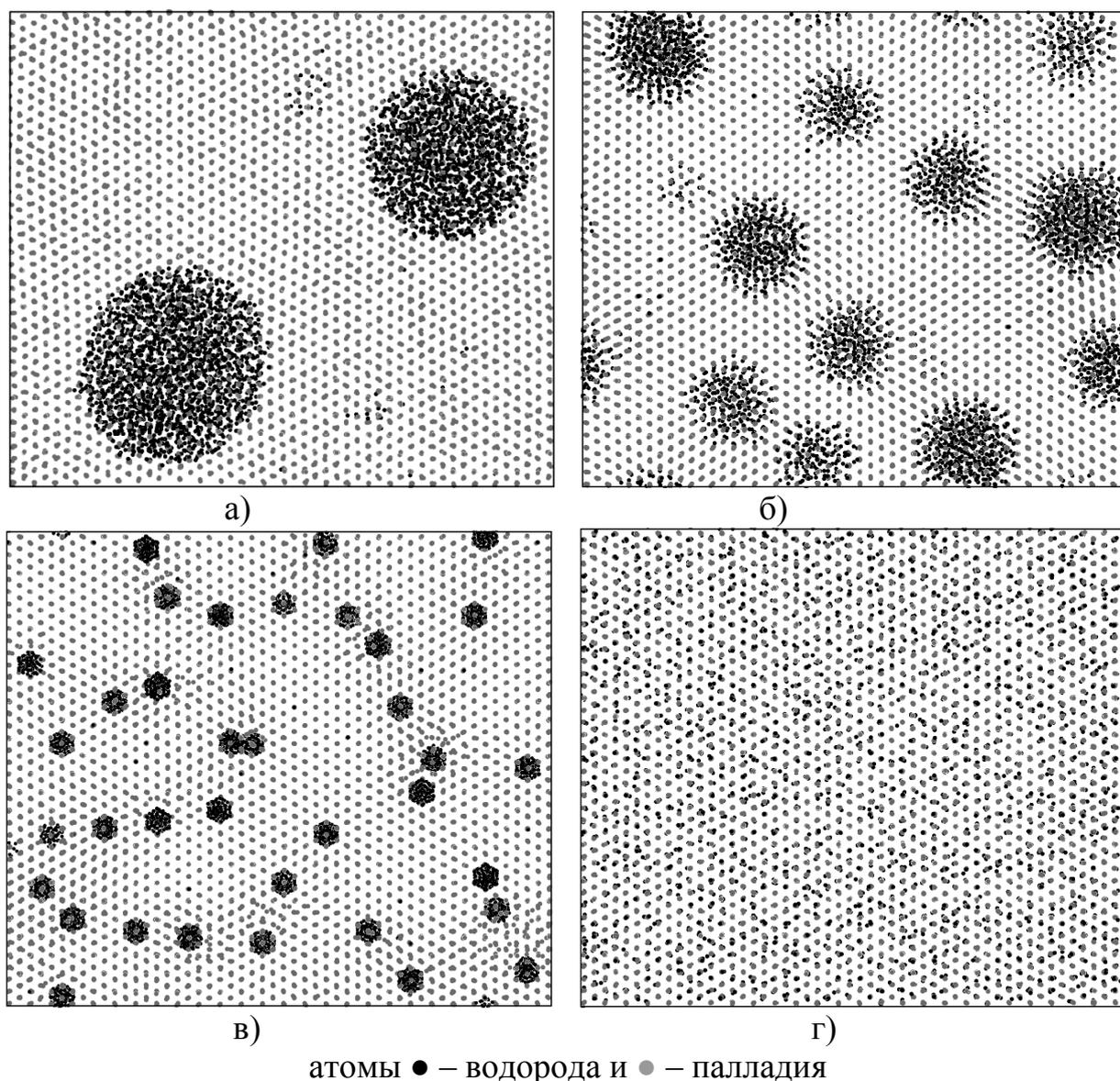


Рисунок 2.8 – Агрегаты атомов водорода в кристалле палладия, образовавшиеся после компьютерного эксперимента в течение 100 пс при температуре 700 К, концентрации атомов водорода 50 %, при описании взаимодействий Н-Н потенциалами из работ: а) [184], б) [183], в) [186], г) [195]

В литературе отсутствуют сведения об образовании в реальных металлах агрегатов примесных атомов водорода, в частности представленных на рисунке 2.8 а и 2.8 б. На основе этого можно сделать заключение о некорректности потенциалов, имеющих сравнительно большую яму. В данном случае наиболее адекватным является потенциал, предложенный авторами работы [195], в соответствии с которым атомы водорода в металлической матрице отталкиваются друг от друга. Таким образом, для описания межатомных взаимодействий в системах Pd-H Ni-H далее в работе используются потенциалы Морзе с параметрами, представленными в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Параметры потенциалов Морзе для взаимодействий
в системах Pd-H и Ni-H

Связи Параметры	H-H	Pd-H	Ni-H
$\alpha, \text{Å}^{-1}$	2,11	0,9	1,2
β	800	9,76	14
$D, \text{эВ}$	0,001	0,10737	0,1331

III ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ В КРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛОВ

Настоящая глава посвящена исследованию с помощью молекулярно-динамического моделирования структурно-энергетических характеристик и диффузии примесных атомов легких элементов в кристаллах металлов с ГЦК решеткой. Приведенные результаты опубликованы в работах [196 – 198].

3.1 Энергия примесных атомов и вызванная ими деформация кристаллической решетки

Как известно, ГЦК и ГПУ кристаллические решетки являются наиболее компактными для простых веществ. Коэффициент компактности (отношение объема атомов в элементарной ячейке к общему объему ячейки) для них равен 0,74. Оставшийся объем приходится на, так называемые, поры или пустоты, которые подразделяют на октаэдрические (рисунок 3.1 а) и тетраэдрические (рисунок 3.1 б). Условный радиус (радиус вписанной в пору сферы при условии, что атомы в кристаллической решетке – твердые шары) октаэдрической поры составляет 0,41, а тетраэдрической – 0,22 радиуса атома [197].

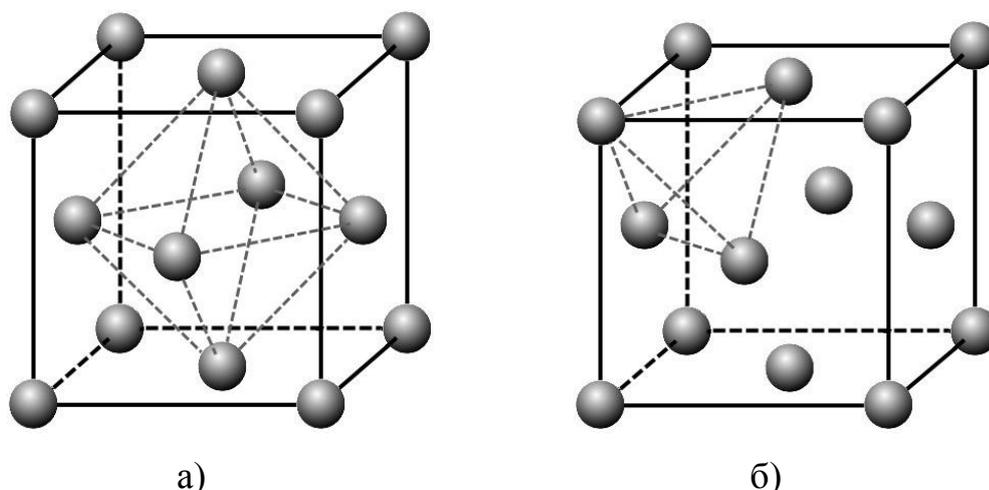


Рисунок 3.1 – Октаэдрическая (а) и тетраэдрическая (б) поры в ГЦК решетке

Согласно многочисленным исследованиям, примесные атомы С, N, O занимают октаэдрические пустоты в ГЦК решетке металлов [1, 9, 17 – 25]. Атомы водорода, из-за своего сравнительно малого размера, могут занимать поры обоих типов, но в большинстве случаев также октаэдрические [6, 7, 85, 87, 100].

В настоящей работе с помощью молекулярно-динамической модели были рассчитаны значения энергий примесных атомов в обоих типах пор. Потенциальная энергия примесных атомов рассчитывалась по формуле

$$E_a = \frac{1}{2}(U_0 - U), \quad (3.1)$$

где U_0 – энергия расчетной ячейки металла, не содержащей примесного атома;

U – энергия расчетной ячейки с одним примесным атомом в той или иной поре.

После введения примесного атома проводилась динамическая релаксация, в течение которой атомная структура переходила в состояние с минимальной потенциальной энергией. После релаксации расчетные ячейки охлаждались до 0 К путем периодического обнуления скоростей атомов. Полученные результаты приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Энергия примесного атома в октаэдрической и тетраэдрической (в скобках) порах (эВ)

	С	N	O	H
Ni	-0,38 (+0,48)	-0,69 (+0,37)	-1,88 (-0,68)	-1,04 (-0,85)
Ag	-0,35 (+0,35)	-0,75 (+0,06)	-1,86 (-0,88)	–
Al	-2,76 (-1,49)	-2,63 (-1,42)	-2,66 (-1,50)	–
Pd	–	–	–	-1,17 (-1,04)

Приведенные в таблице значения можно также интерпретировать как половину работы, которую нужно затратить для помещения примесного атома из бесконечности в рассматриваемую позицию (без учета разрыва химических связей в исходных соединениях).

В первую очередь, из таблицы видно, что положение всех рассматриваемых примесных атомов энергетически выгоднее в октаэдрической поре. Помещение примесного атома в тетраэдрическую пору в некоторых случаях (С и N в Ni и Ag) даже требует совершения положительной работы. Для примесей С, N, O разница энергий в окта- и тетра-поре, как видно из таблицы, составляет примерно 1 эВ. Для водорода, как и ожидалось, эта разница получилась наименьшая: для Ni всего 0,19 эВ, для Pd – 0,13 эВ. Т.е. в некоторых случаях, вероятно, наряду с положением атомов водорода в октаэдрических порах, следует ожидать их появления и в тетраэдрических порах.

Сравнивая результаты, полученные для трех металлов Ni, Ag, Al, можно отметить сходство полученных данных для Ni и Ag и существенное отличие значений для Al. В п. 2.2.1 говорилось, что Ni и Ag имеют близкие значения электроотрицательности и связанные с ними глубины потенциалов (п. 2.2.2). Для Al глубины потенциалов наибольшие. Таким образом, на энергию примесных атомов преимущественно оказывает влияние глубина межатомных потенциалов.

Для оценки деформации кристаллической решетки вблизи примесного атома в компьютерной программе MDR [200] был создан дополнительный код, позволяющий выводить значения смещений атомов, окружающих примесной атом, из своих первоначальных положений. Рассматривались атомы в первом и втором ближайших соседствах. Смещение более удаленных атомов сравнительно мало и не бралось во внимание. Смещения измерялись после проведения динамической релаксации и последующего охлаждения до 0 К. Все примесные атомы помещались в октаэдрические поры.

На рисунке 3.2 изображены диаграммы смещений атомов металла вблизи примесного атома. Для сравнения масштаб использован одинаковый. Как видно из рисунков, оба фактора – глубина межатомного потенциала и параметр решетки металла, оказывают влияние на деформацию кристаллической решетки вблизи атома примеси. Чем больше глубина потенциала, тем больше смещения атомов – наибольшие смещения наблюдались вблизи атома углерода в Al. Увеличение смещений происходит также при уменьшении параметра решетки металла.

Наименьшая деформация решетки имела место для Ag – он имеет наибольший параметр решетки и сравнительно небольшие глубины потенциалов.

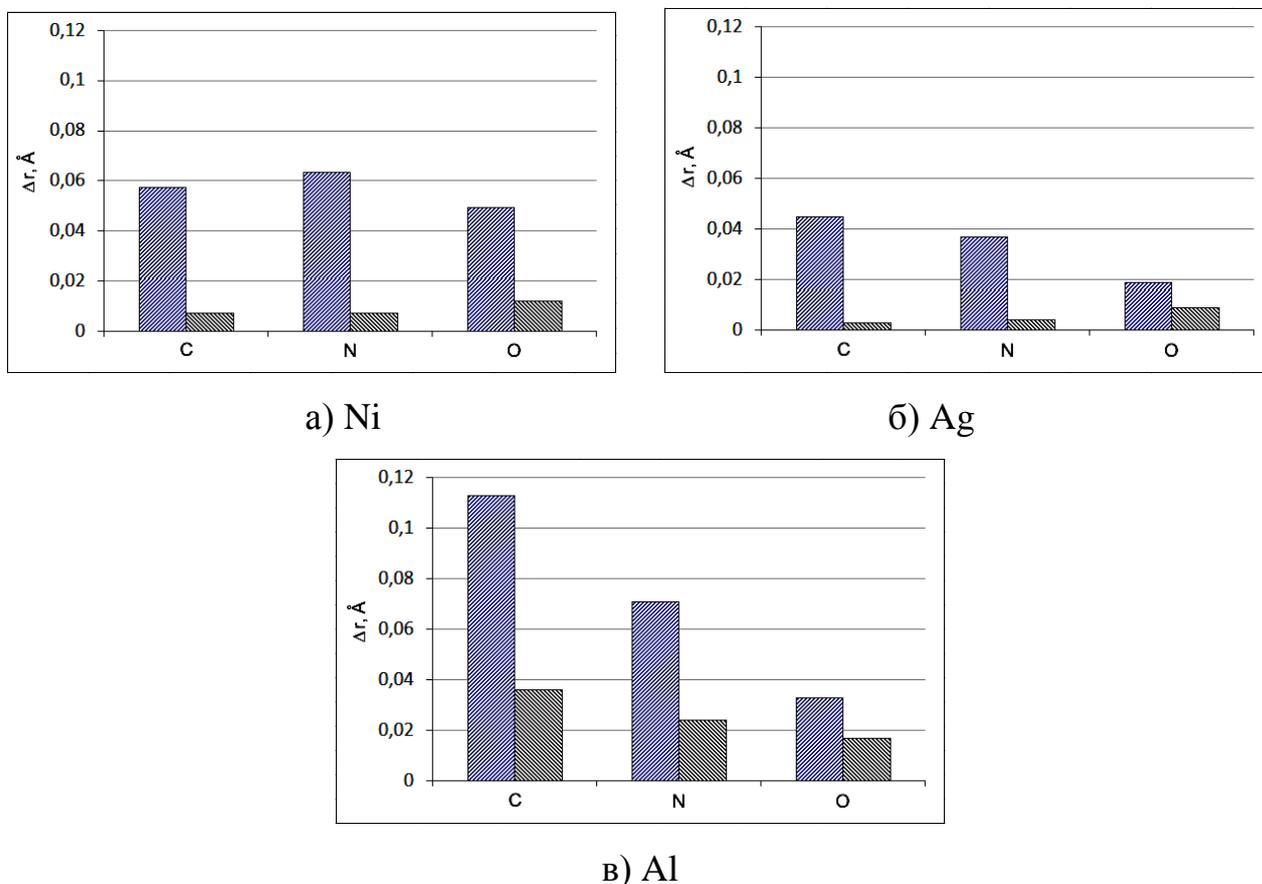


Рисунок 3.2 – Смещения атомов металла в первом (синие столбцы) и втором (красные столбцы) соседствах вблизи примесного атома

Сравнивая три примеси С, N и O, следует заметить, что в этом случае также играют роль оба фактора. Чем меньше радиус атома примеси (он уменьшается от С к O), тем меньше деформация решетки. Это влияние радиуса атома примеси увеличивается при увеличении глубины потенциала.

Локализация смещений вблизи примеси (т.е. соотношение смещений в первом и втором соседствах) зависит, по всей видимости, помимо указанных факторов еще от жесткости связей в самом металле (что в свою очередь определяется глубиной потенциала Ме-Ме и упругими константами).

На рисунке 3.3 приведены смещения атомов металла вблизи атома водорода, находящегося в октаэдрической поре, в Pd и Ni. Видно, что смещения

атомов на порядок меньше, чем вблизи примесей С, N и O, что объясняется уникально малым размером атомов водорода. На характер смещений оказывают влияние те же факторы – в Ni смещения больше, что вызвано, в первую очередь, малым, по сравнению с Pd, параметром решетки: 3,524 и 3,890 Å соответственно.

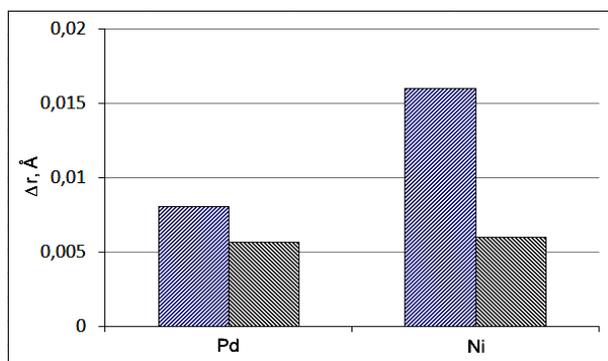


Рисунок 3.3 – Смещения атомов металла в первом (синие столбцы) и втором (красные столбцы) соседствах вблизи примесного атома водорода

3.2 Диффузия примесных атомов в идеальном кристалле металла

3.2.1 Механизм диффузии атомов водорода в ГЦК металлах и диффузионные характеристики

Механизма диффузии водорода в кристаллической решетке металлов до настоящего времени полностью не раскрыт. Характерно, что и в чистом кристалле возможны переходы между междоузлиями разного типа. Это приводит к неоднозначности энергии активации диффузии водорода. В работе [102] отмечено, что изменение диффузионных параметров может привести к перераспределению атомов водорода по междоузлиям различного типа, вызванному изменением внешних условий, в частности деформацией.

Характерной особенностью диффузии водорода в металлах, по сравнению с более тяжелыми атомами внедрения, является не только исключительно малая энергия активации, но и квантовый характер диффузии при низких температурах, фиксируемый для водорода в чистых кристаллах вплоть до комнатной

температуры [4, 7, 100, 102]. В условиях сверхнизких температур возможен преимущественно квантовый механизм диффузии, заключающийся в квантовом, подбарьерном, туннелировании атомов водорода между соседними междоузлиями. Увеличение температуры и рост несовершенства кристаллической решетки металла существенно снижают вклад подбарьерной диффузии. Диффузия водорода осуществляется фактически надбарьерно в условиях температур выше комнатной [4, 7, 100, 102], что позволяет при достаточно высоких температурах исследовать диффузию легких внедренных атомов классическим методом молекулярной динамики.

В диссертации с применением метода молекулярной динамики реализовано исследование механизма диффузии атома водорода в кристаллической решетке ГЦК металлов и рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальный множитель в соответствующем уравнении Аррениуса (1.2). Рассмотрены типичные ГЦК металлы с различной по отношению к водороду сорбционной способностью: Ag и Al (слабая), Ni (средняя), Pd (исключительно высокая).

Взаимодействия атомов металла друг с другом описаны многочастичными потенциалами Клери-Росато (2.7), построенными в рамках модели сильной связи [4]. Взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла описаны парными потенциалами Морзе (2.8). Для систем Pd-H, Al-H и Ag-H взяты потенциалы, представленные в работах [182] и [183]. Для систем Pd-H и Ni-H дополнительно использованы потенциалы, представленные в п. 2.3.

Количество атомов металла в расчетных блоках – 8400. Граничные условия на границы блоков – периодические. Шаг интегрирования по времени движения атомов в методе молекулярной динамики – 0,5 фс. Температура расчетных блоков задана через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла-Больцмана. Суммарные импульс и момент импульса атомов расчетного блока приняты равными нулю.

Как было отмечено выше, энергию активации миграции точечного дефекта в молекулярно-динамической модели, можно определить статическим или динамическим методами. При знании траектории миграции дефекта с помощью

статического метода можно определить величину энергетического барьера на пути миграции. С помощью динамического метода можно определить зависимость коэффициента диффузии от температуры $D=f(T)$ при включении в расчетный блок необходимого количества дефектов – атомов водорода. Непосредственно энергия E_m миграции атома водорода находится на основе зависимости $\ln D(1/T)$ по углу наклона прямой к оси абсцисс α :

$$E_m = -k \tan \alpha = -k \frac{\partial \ln D}{\partial (T^{-1})}, \quad (3.2)$$

где k – постоянная Больцмана.

По сравнению со статическим, более сложный динамический метод характеризуется рядом преимуществ [57, 85]. Он обеспечивает нахождение эффективного значения энергии активации в случае возможного наличия нескольких вариантов механизмов элементарной диффузии. Статический метод лишь косвенно определяет вероятность реализации различных механизмов. С помощью динамического метода можно найти количественное значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. При этом он пропорционален концентрации рассматриваемых дефектов [101]:

$$D_0 = \frac{c}{c'} D'_0 = \frac{Nc}{n} D'_0, \quad (3.3)$$

где c – концентрация рассматриваемых дефектов, для которой определяется предэкспоненциальный множитель;

c' – концентрация дефектов в расчетном блоке при компьютерном эксперименте ($c' = n/N$, n – количество введенных дефектов,

N – количество атомов в расчетном блоке);

D'_0 – предэкспоненциальный множитель, получаемый с помощью компьютерного эксперимента из зависимости $D(T)$ при введении n дефектов в расчетный блок (определяется по пересечению графика $\ln D(T^{-1})$ с осью ординат) [101].

В диссертации энергия активации надбарьерной диффузии водорода рассчитана двумя методами. Компьютерные эксперименты по расчету коэффициента диффузии длились не менее 200 пс. Коэффициент диффузии определялся по соотношению:

$$D = \frac{1}{3}(D_X + D_Y + D_Z) = \frac{1}{6tN} \sum_{i=1}^N \left((x_{0i} - x_i)^2 + (y_{0i} - y_i)^2 + (z_{0i} - z_i)^2 \right), \quad (3.4)$$

где x_{0i}, y_{0i}, z_{0i} – координаты начального положения атома водорода;

x_i, y_i, z_i – координаты атома водорода в момент времени t .

В целях исключения при расчете D атомных смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, расчетный блок в конце компьютерного эксперимента охлаждался до температуры близкой к 0 К.

Возможные пути миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в другую представлены на рисунке 3.4 (точками на траекториях показаны позиции атома водорода, в которых он имеет максимальную потенциальную энергию в процессе миграции). В случае перехода по прямой траектории 1, между октаэдрическими порами, существует достаточно высокий энергетический барьер, характерный для точки на траектории между двумя атомами металла вдоль направления типа $\langle 110 \rangle$. Для траектории 2, представляющей миграцию атома водорода через центр треугольника, образованного тремя атомами металла в плоскости типа (111) присущ меньший энергетический барьер. Однако в этом случае длина траектории больше, чем в первом случае, а водород мигрирует через тетраэдрическую пору из одной октаэдрической поры в другую.

Механизм 1 представляется менее вероятным, по отношению к механизму 2, вследствие большего энергетического барьера. Но при этом равновесное расстояние между атомами металла и водорода примерно в полтора раза [156, 186] меньше, чем между атомами металла и в результате тепловых колебаний атомов барьерное отношение может меняться, по этой причине вероятность реализации механизма 1 отлична от нуля.

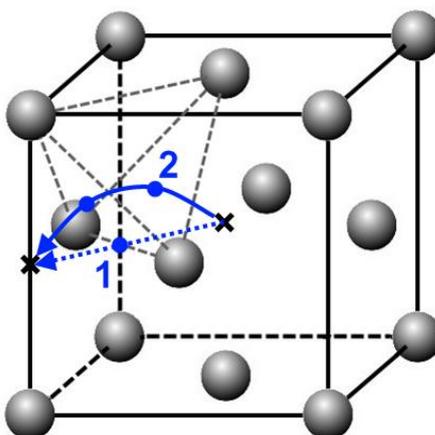


Рисунок 3.4 – Траектории миграции атома водорода из одной октаэдрической поры (×) в соседнюю: по прямой вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (1) и через тетраэдрическую пору (2)

В целях определения ведущего механизма перемещения атома водорода между двумя октаэдрическими порами с помощью статического и динамического методов определены энергии активации миграции. Для вычисления энергии активации отдельно для всех рассматриваемых механизмов применен статический метод. Динамический метод позволяет получить эффективное значение энергии активации – среднее значение с учетом вероятности реализации всех возможных механизмов. Сравнивая эффективное значение энергии активации со значениями, полученными статическим методом, можно сделать вывод о преобладании того или иного диффузионного механизма.

В таблице 3.2 представлены значения энергии миграции для траекторий 1 и 2, определенные с применением статического метода. Траектория 2 разделена на миграцию водорода из октаэдрической поры в тетраэдрическую и из тетраэдрической в октаэдрическую. Энергия активации миграции определялась как разность энергий расчетного блока кристалла, с атомом водорода в первоначальном положении (в той или иной поре) и в позиции «перевальной» точки (между атомами вдоль направления $\langle 110 \rangle$ или в центре треугольника в плоскости (111)). Перед расчетом энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация структуры с последующим охлаждением до 0 К.

Таблица 3.2 – Результаты расчета статистическим методом энергии миграции водорода по различным траекториям в Pd, Ag, Al

Металл	Энергия миграции H по траектории, эВ		
	окт. → окт.	окт. → тет.	тет. → окт.
Ag	0,09	0,05	0
Al	0,16	0,12	0,02
Pd	0,29	0,18	0,01
Pd*	0,362	0,235	0
Ni*	0,525	0,375	0,006

Из таблицы 3.2 видно, что переход из тетраэдрической поры в октаэдрическую фактически не требует энергетических затрат. Энергия активации перехода водорода по траектории 2 меньше, чем по траектории 1. Логично утверждать, что в рассматриваемых металлах водород диффундирует преимущественно по второму пути – последовательно пересекает поры тетраэдрического и октаэдрического типов.

При определении динамическим методом энергии миграции водорода в расчетный блок вводилось несколько атомов водорода. Для различных температур расчетного блока определялся коэффициент диффузии водорода в кристаллической решетке металла. На рисунке 3.5 приведены графики полученных зависимостей $\ln D(1/T)$ для рассматриваемых систем Ag-H, Al-H, Pd-H, Ni-H (* – металлы, для которых использованы собственные потенциалы п. 2.3). В таблице 3.3 представлены рассчитанные с помощью полученных зависимостей энергия активации, предэкспоненциальный множитель и значения этих параметров по данным работ других авторов.

В целях обеспечения корректности сравнения результатов моделирования и экспериментальных работ, концентрацию водорода в металле принимали

аналогичной, представленной в работах: Ag – 0,07% [201], Al – 0,6% [98, 201, 202], Pd – 0,5% [66, 98, 191, 201].

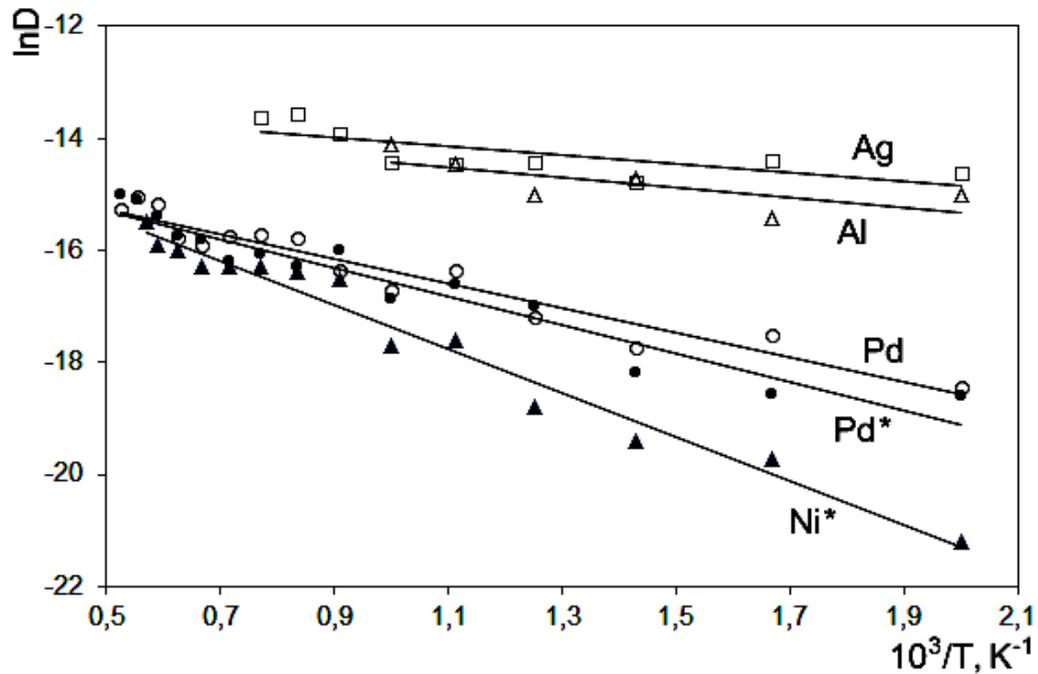


Рисунок 3.5 – Зависимости $\ln D$ от $1/T$ при диффузии водорода в металлах Pd, Ni, Ag, Al

Таблица 3.3 – Энергия миграции и предэкспоненциальный множитель для диффузии водорода в рассматриваемых металлах

Металлы	Результаты моделирования		Данные работ других авторов	
	E_H^m , эВ	$D_0 \cdot 10^{-7}$, м ² /с	E_H^m , эВ	$D_0 \cdot 10^{-7}$, м ² /с
Ag	0,06	4,1	0,08 [201]	2 ÷ 8 [201]
Al	0,08	8,1	0,07 ÷ 0,13 [203, 204]	5 ÷ 12 [98, 201, 202]
Pd	0,19	4,6	0,22 ÷ 0,25 [66, 87, 98, 189]	2 ÷ 8 [66, 87, 98, 189]
Pd*	0,23	9,2		
Ni*	0,34	15,1	0,33 ÷ 0,42 [66, 191, 192]	5 ÷ 9 [66, 191, 192]

Примечание: * – металлы, для которых использованы собственные потенциалы (п. 2.3)

Из таблицы 3.3 видно, что полученные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя надбарьерной диффузии водорода в Pd, Ag, Al, Ni хорошо согласуются с данными работ других авторов. Энергии активации, полученные из зависимостей $\ln D$ от $1/T$ меньше энергий активации скачка водорода из одной октаэдрической поры в соседнюю по траектории 1, определенных статическим методом (таблица 3.2). Полученные значения фактически равны сумме энергий перехода по траектории 2 водорода из октаэдрической в тетраэдрическую пору и затем из тетраэдрической в другую октаэдрическую пору. В связи с этим можно констатировать, что в рассматриваемых ГЦК металлах в основном реализуется второй механизм – последовательное пересечение атомом водорода октаэдрических и тетраэдрических пор.

Для выявления ведущего механизма диффузии водорода в рассматриваемых металлах использован визуализатор траектории миграции атома водорода. Более информативными являются проекции траектории атома водорода на плоскости (110) и (100), при этом позиции водорода в октаэдрической и тетраэдрической порах легко различимы. На рисунке 3.6 представлены примеры траекторий миграции водорода в Pd (рисунок 3.6 а, б) и Ag (рисунок 3.6 в, г), определенные с помощью потенциалов из работы [182].

Серебро и палладий существенно отличаются растворимостью водорода: Ag плохо абсорбирует водород, Pd значительно лучше. Это отличие проявляется на приведенных траекториях миграции водорода. В Pd водород часто задерживается в октаэдрических порах, это проявляется в форме «клубков» (рисунок 3.6 а, б) на траекториях в позициях октаэдрических пор.

В Pd диффузия водорода проткала преимущественно путем последовательного пересечения октаэдрических и тетраэдрических пор (траектория 2). В тетраэдрических порах водород, как правило, не задерживался, как в октаэдрических. Повышение температуры сопровождалось менее частыми задержками в октаэдрических порах и преобладанием прямолинейных участков траекторий.

Для Ag энергия абсорбции водорода существенно выше, чем для Pd: соответственно 0,7 эВ и -0,1 эВ [6, 204]. При этом различие в энергиях абсорбции в Ag в октаэдрической и тетраэдрической порах мало и составляет 0,06 эВ. В Pd оно гораздо выше и достигает 0,16 эВ (значения получены по потенциалам [182]). По этой причине траектории миграции водорода в Ag (рисунок 3.6 в, г) имеют существенно меньше задержек водорода в октаэдрических порах и присутствуют участки, констатирующие миграцию водорода только по тетраэдрическим порам без пересечения октаэдрических.

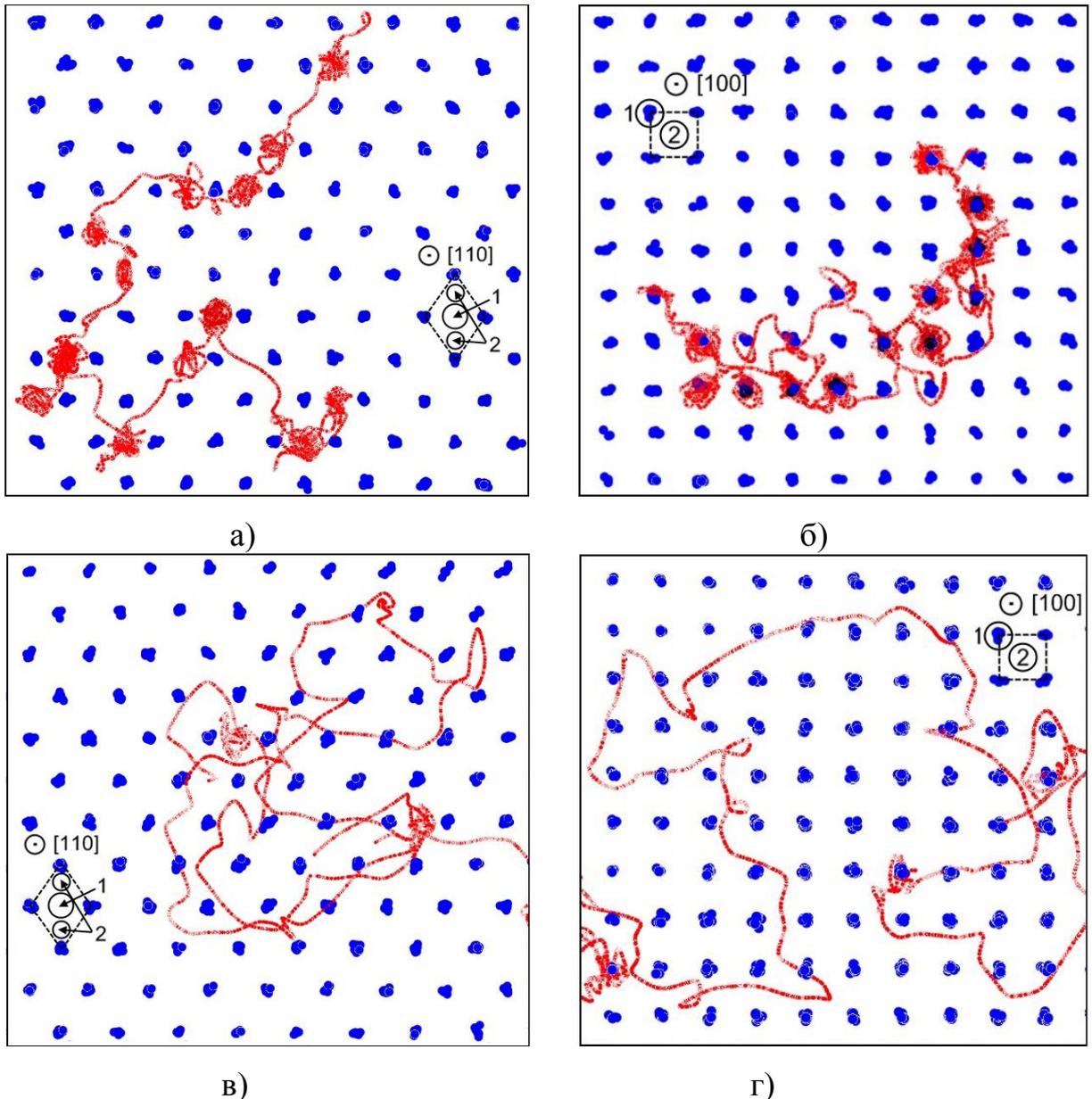


Рисунок 3.6 – Траектории миграции атома водорода в Pd (а, б) и Ag (в, г) при температуре $0,4 \cdot T_{nl}$ в проекциях на плоскость (110) (а, в) и (100) (б, г).

1 – позиция октаэдрической поры, 2 – тетраэдрической поры.

3.2.2 Диффузия примесных атомов С, N, О в металлах Ni, Ag, Al

Как было отмечено выше, при расчете диффузионных характеристик, так называемым, динамическим методом [57] в расчетную область обычно вводят заранее заданное количество дефектов, т.е. для реализации одного акта диффузии системе достаточно затратить только энергию активации миграции без энергии образования дефекта (он уже введен в расчетную ячейку). Концентрацию дефектов, соответствующую термодинамическому равновесию, при этом обычно рассчитывают отдельно.

Но в случае примесных атомов С, N, О имеется проблема, связанная со сравнительно высокой энергией их миграции. Как можно видеть из таблицы 1.3 или рисунка 2.3, энергия миграции примесных атомов во многих случаях даже выше энергии вакансионной диффузии (т.е. суммы энергии образования и миграции вакансии). Диффузия с такой энергией активации уже выходит за рамки возможностей метода молекулярной динамики. Действительно, для расчета среднего числа скачков n примесных атомов (введенных в модель изначально) за время t можно использовать классическую формулу [55, 205]:

$$n = tz\omega_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (3.5)$$

где z – число соседних октапор (12 в ГЦК решетке);

ω_0 – частота колебаний примесных атомов;

E_m – энергия активации миграции примесного атома;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Подставив средние значения (например, для миграции атомов азота в серебре), можно увидеть, что в среднем при температуре плавления 1235 К один скачек происходит примерно за 25000 пс. То есть продолжительности обычного молекулярно-динамического эксперимента (100–1000 пс) даже при температуре плавления недостаточно, чтобы измерить коэффициент диффузии примесных

атомов в металле динамическим методом. В связи с вышесказанным, энергия миграции примесных атомов С, N, O определялась только статическим методом.

Очевидно, что миграция примесных атомов С, N, O из одной октаэдрической поры в другую может осуществляться только по 2-й траектории на рисунок 3.4. Энергия миграции определялась как разность расчетных ячеек, содержащих атом примеси в октаэдрической поре и в позиции перевальной точки, в центре равностороннего треугольника, образованного атомами металла (рисунок 3.4). В обоих случаях, перед расчетом энергий, проводилась релаксация структуры и последующее охлаждение до 0 К. Полученные результаты приведены в таблице 3.4. Поскольку данные значения являлись одними из характеристик, по которым подбирались параметры потенциалов, они хорошо согласуются с эмпирическими зависимостями, найденными нами для диффузии примесных атомов в металлах (рисунок 2.3 и таблица 2.1).

Таблица 3.4 – Энергия миграции примесных атомов С, N, O в Ni, Ag, Al (эВ)

Атом Металл	С	N	O
Ni	1,57	1,86	2,04
Ag	1,43	1,64	1,87
Al	1,34	1,51	1,76

3.3 Влияние упругой деформации кристаллической решетки на энергию связи и миграции примесных атомов

При эксплуатации металлические материалы нередко испытывают нагрузки, длительное время находясь в условиях деформации. Диффузионные свойства деформированных металлов и сплавов зависят от величины деформации и скорости деформирования. При упругом сжатии металлов обнаружено возрастание величины энергии активации диффузии [206]. При высоких скоростях деформации сжатия (ударном нагружении), напротив, отмечается

значительное увеличение коэффициента диффузии вплоть до значений, соответствующих температурам плавления [206 – 208], что объясняется вкладом уже пластической деформации.

Данный раздел посвящен исследованию методом молекулярной динамики влияния упругой деформации кристаллической решетки на энергию связи и миграции примесных атомов. Пластическая деформация не рассматривалась. Одноосная упругая деформация в модели задавалась путем изменения межатомных расстояний вдоль оси $\langle 110 \rangle$ (наиболее плотноупакованное направление в ГЦК кристалле) в стартовой конфигурации расчетного блока. Деформация рассматривалась от -3% (сжатие) до 3% (растяжение). Для реальных металлов данные значения соответствуют уже пластической деформации, однако в молекулярно-динамической модели с применением периодических граничных условий идеальный кристалл, не содержащий никаких дефектов и границ раздела, в данном диапазоне деформируется без образования пластических сдвигов.

На рисунке 3.7 приведены полученные в настоящей работе зависимости энергии связи примесного атома от деформации кристаллической решетки. В первую очередь, следует заметить, что деформация почти не оказывает влияния на энергию примесного атома. Слабое снижение энергии происходит только при растяжении кристалла.

Влияние деформации на энергию миграции более выражено. На рисунке 3.8 можно видеть, что при растяжении Ni и Ag энергия миграции примесных атомов C, N, O монотонно снижается. Аналогичный результат был получен, например, в [56, 155] для самодиффузии в чистых металлах Ni, Cu, Al. Повышение коэффициента самодиффузии при упругом растяжении в [56, 155] связывалось с увеличением доли свободного объема.

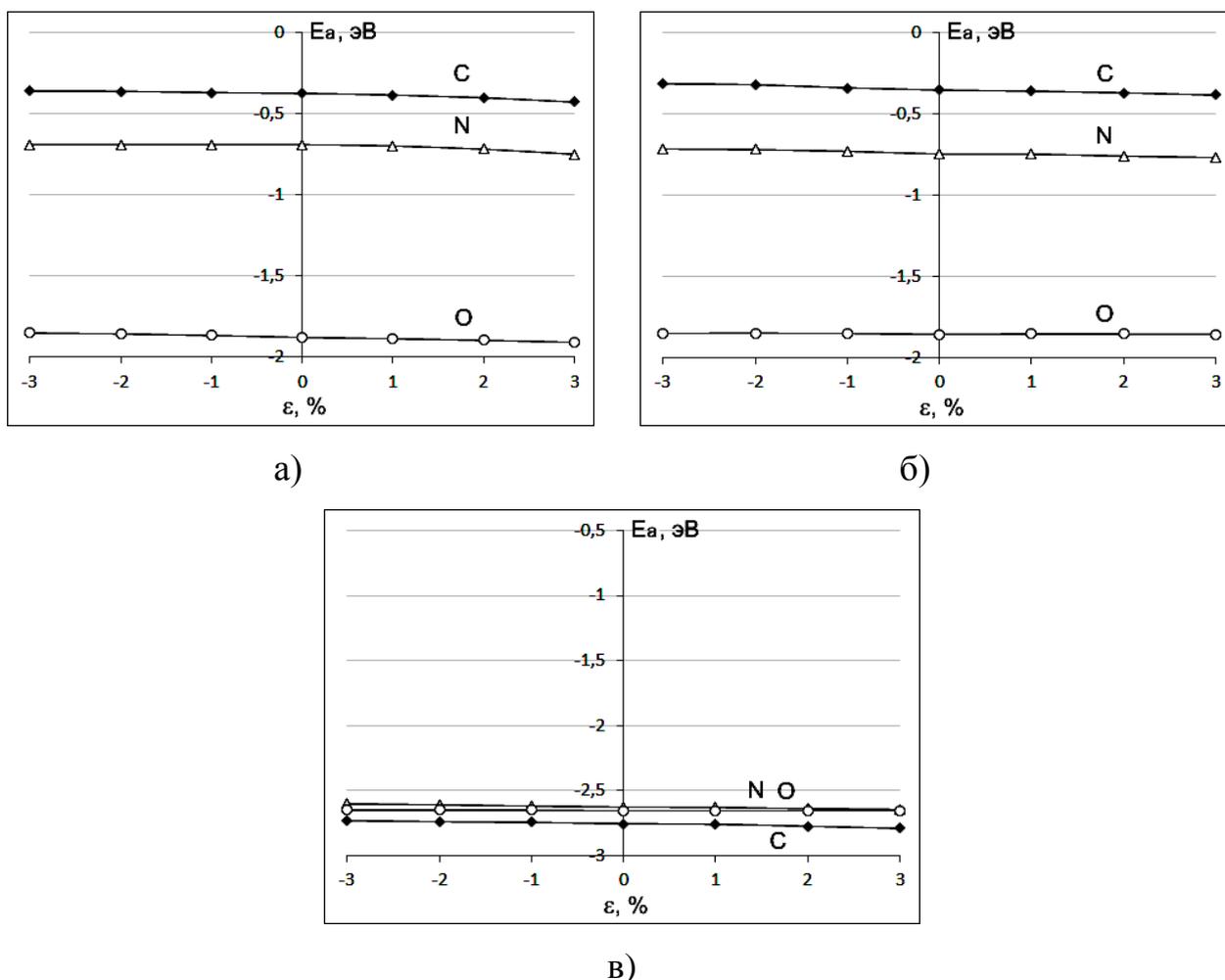


Рисунок 3.7 – Энергия примесного атома в зависимости от деформации кристаллической решетки: а) Ni, б) Ag, в) Al

Для Al наблюдается противоположная картина: если для Ni и Ag энергия миграции примесных атомов при растяжении уменьшается, то для Al – увеличивается. Причем, сжатие в случае Al оказывает сравнительно большее влияние на энергию миграции, чем растяжение. Потенциалы взаимодействия примесных атомов с атомами Al отличаются более глубокой энергетической ямой по сравнению с потенциалами для Ni и Ag. Видимо, это является основной причиной. Отличие параметров решетки, как можно видеть при сравнении графиков для Ni и Ag (рисунок 3.8 а и б), практически не влияет на характер зависимостей – они схожи для Ni и Ag.

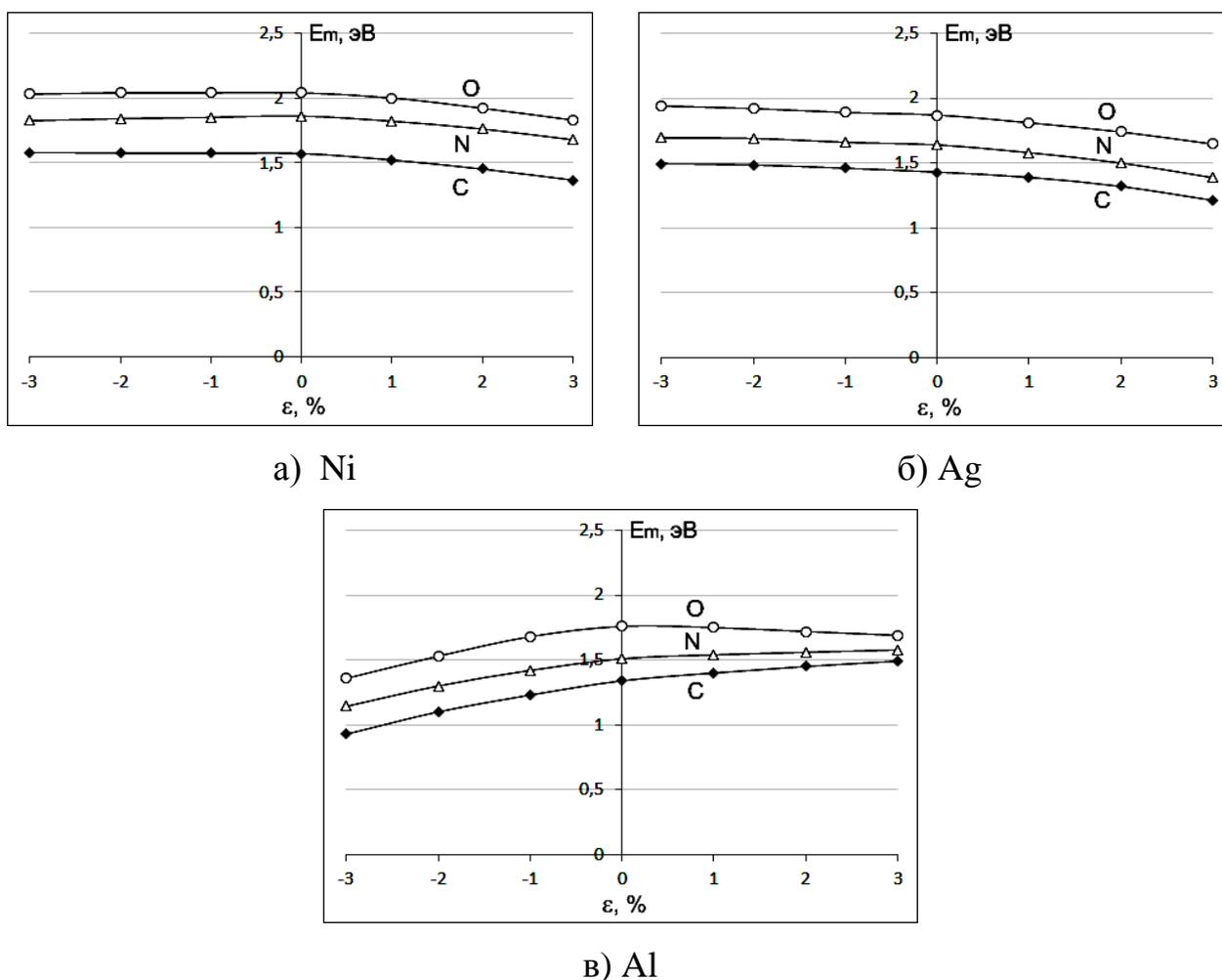


Рисунок 3.8 – Энергия миграции примесного атома в зависимости от деформации кристаллической решетки

На рисунке 3.9 приведены зависимости энергии связи и миграции атома водорода в Pd и Ni от деформации кристаллической решетки металла. В отличие от сравнительно больших примесей (рисунок 3.7), потенциальная энергия атома водорода увеличивается при растяжении и уменьшается при сжатии. Зависимость также слабая – при растяжении на 3% энергия атома меняется всего на 0,03 эВ для Ni и 0,04 эВ для Pd.

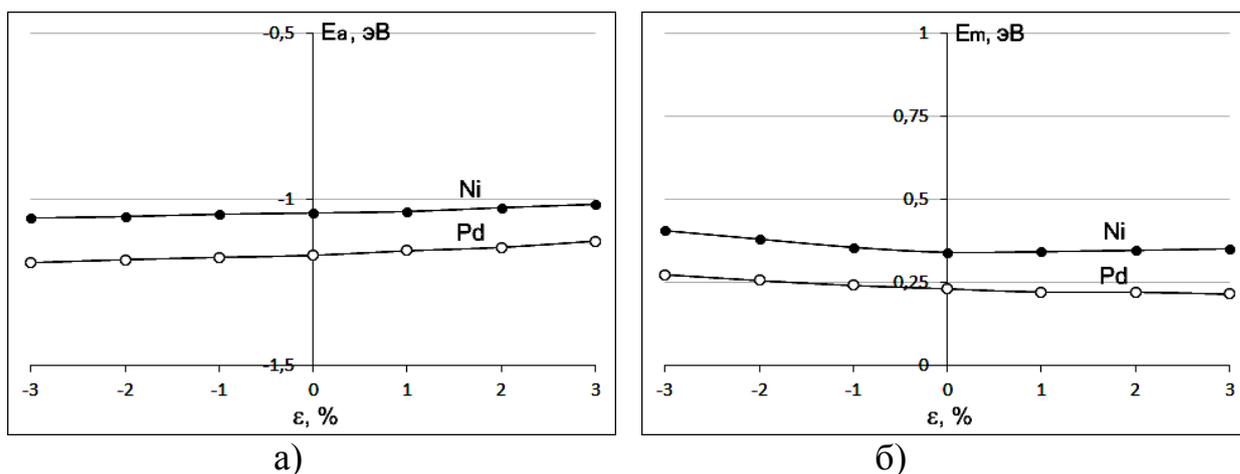


Рисунок 3.9 – Энергия связи (а) и миграции (б) примесного атома водорода в Pd и Ni в зависимости от деформации кристаллической решетки

Энергия миграции водорода почти не меняется при растяжении и слабо возрастает при сжатии. Такой характер зависимости не похож на зависимости для примесей C, N, O. В случае водорода растяжение, по-видимому, слабо влияет из-за достаточного в недеформированном кристалле свободного объема для осуществления нестесненной диффузии атомов водорода – дальнейшее увеличение свободного объема при растяжении уже не приводит к заметному снижению активационного барьера диффузии водорода.

Таким образом, в данной главе получены следующие результаты. Рассчитаны энергии примесных атомов C, N, O, H в октаэдрической и тетраэдрической порах ГЦК решетки рассматриваемых металлов. Показано, что расположение примесных атомов в октаэдрической поре энергетически значительно выгоднее, чем в тетраэдрической (разница энергии примесных атомов C, N, O в них отличается примерно на 1 эВ).

Анализ деформации кристаллической решетки вокруг примеси показал, что на величину смещения соседних с примесью атомов металла влияют в основном три фактора: глубина межатомного потенциала, параметр решетки металла и размер атома примеси. Чем больше глубина потенциала, тем больше смещения атомов – наибольшие смещения наблюдались вблизи атома углерода в Al.

Увеличение смещений происходит также при уменьшении параметра решетки металла. Наименьшая деформация решетки имела место для Ag – он имеет наибольший параметр решетки и сравнительно небольшие глубины потенциалов. По мере увеличения размера примесного атома, смещения соседних с ним атомов металла, естественно, увеличиваются.

Получены значения энергии активации диффузии примесных атомов легких элементов H, C, N, O в ГЦК решетке рассматриваемых металлов. Показано, что ведущий механизм диффузии примесных атомов в ГЦК кристалле заключается в последовательной миграции через октаэдрические и тетраэдрические пустоты.

Для рассматриваемых примесных атомов найдены зависимости энергии связи и энергии активации диффузии в металлах от деформации кристаллической решетки. Согласно полученным результатам, упругая деформация почти не оказывает влияния на энергию примесного атома. Слабое снижение энергии происходит только при растяжении кристалла. Влияние деформации на энергию миграции более выражено. При растяжении Ni и Ag энергия миграции примесных атомов C, N, O монотонно снижается. Однако для Al картина противоположная: при растяжении энергия миграции примесных атомов в Al увеличивается. При этом сжатие в случае Al оказывает сравнительно большее влияние на энергию миграции, чем растяжение.

IV ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ

Настоящая глава посвящена исследованию с использованием метода молекулярно-динамического моделирования взаимодействия примесных атомов легких элементов с точечными дефектами и их комплексами в ГЦК металлах. Для различных типов дефектов в рассматриваемых металлах получены значения энергии связи с примесными атомами, изучено влияние примесей на диффузионную подвижность дефектов. Приведенные результаты опубликованы в работах [209-214,215].

4.1 Взаимодействие с вакансией

Вакансии являются наиболее распространенными точечными дефектами в кристаллах и играют важнейшую роль в диффузионных процессах. Согласно различным исследованиям, вакансии, как правило, являются «ловушками» примесных атомов легких элементов [9, 23, 74-76].

В настоящей работе энергия связи примесного атома с вакансией E_{bv} рассчитывалась по соотношению

$$E_{bv}=U_0-U, \quad (4.1)$$

где U_0 – потенциальная энергия расчетного блока, содержащего вакансию и атом примеси в октаэдрической поре на расстоянии друг от друга, исключая взаимодействие вакансии и примесного атома (как правило, несколько десятков межатомных расстояний);

U – потенциальная энергия расчетного блока, содержащего атом примеси в вакансии.

Перед расчетом энергий U_0 и U проводилась релаксация структуры расчетного блока, после которой он охлаждался до температуры 0 К.

При проведении структурной релаксации расчетного блока, содержащего атом примеси внутри вакансии, установлено, что примесной атом не остается в центре вакансии, а смещается в направлении типа $\langle 100 \rangle$. Дополнительно найдены значения смещения δ из центра вакансии (рисунок 4.1). Результаты исследования представлены в таблице 4.1.

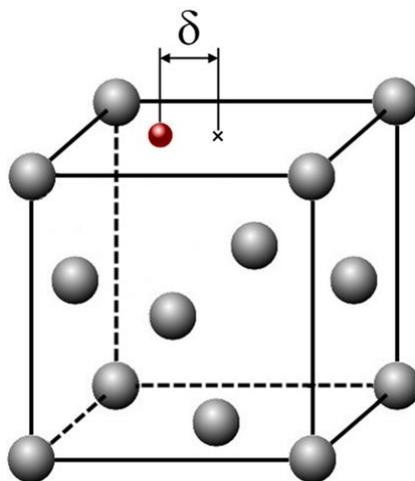


Рисунок 4.1 – Схема смещения примесного атома из центра вакансии (x)

Таблица 4.1 – Энергии связи примесных атомов с вакансиями (эВ)

Примесный атом Металл	C		N		O		H	
	E_{bv}	δ (Å)						
Ni	0,70	0,438	0,39	0,684	-0,05	0,796	0,40	0
Ag	0,05	1,025	-0,25	1,242	-0,59	1,965	–	–
Al	0,86	0,946	0,14	0,999	-0,58	1,046	–	–
Pd	–	–	–	–	–	–	0,26	0

В литературе, данных об энергии связи атомов легких элементов с вакансией весьма мало, а имеющиеся достаточно противоречивы. Для ГЦК металлов найдено только значение энергии связи атома углерода с вакансией в γ -Fe: 0,67 эВ [23] и 0,37 – 0,41 эВ [37]. В работе [37] эта величина найдена экспериментально и с помощью первопринципных вычислений; в [23] – только с помощью вычислений. К γ -Fe по характеристикам из рассматриваемых металлов ближе Ni (радиусы атомов: 1,29 Å (γ -Fe) и 1,24 Å (Ni); разности электроотрицательностей с C: 0,72 (Fe) и 0,64 (Ni)). Энергия связи атома углерода

с вакансией в никеле, найденная в настоящей работе, равна 0,70 эВ, что близко к значениям из [23].

Сравнительный анализ имеющихся данных показывает, что для энергии связи атома С с вакансией в Fe (ОЦК решетка) в литературе приводятся следующие значения: 0,41 эВ [74], 0,85 эВ [75], 0,90 эВ [23], 1,05 эВ [76], 1,1 эВ [60]. Как видно из представленных данных, разбег значений достаточно большой и находится в интервале 0,41 – 1,1 эВ. Для энергии связи атома N с вакансией в W (ОЦК) в [9] получено значение 1,40 эВ. В целом, можно констатировать, что в ОЦК металлах энергия связи примесных атомов с вакансией выше, чем в ГЦК кристаллах.

По данным таблицы 4.1 энергия связи примесных атомов с вакансией не всегда положительна. В частности, для атома кислорода для всех трех рассматриваемых металлов получены отрицательные значения. Это означает, что между вакансией и примесным атомом кислорода должно быть своего рода отталкивание, их объединение энергетически невыгодно. Наибольшие значения энергии связи с вакансией получены для атома углерода в Ni и Al, что, по-видимому, связано с наибольшим из рассматриваемых примесей размером атома. Характерно, что для Ag получены наименьшие значения энергии связи и одновременно наибольшие смещения примесных атомов из центра вакансии δ . В этом случае примесные атомы смещаются практически в позицию соседней октаэдрической поры.

В таких условиях вакансия является «ловушкой» в основном для сравнительно больших примесных атомов, в частности, углерода. Для атомов небольшого размера, например кислорода, объединение с вакансиями, энергетически не выгодно.

При введении одного атома водорода в вакансию получены значения энергии связи E_{bv} для Ni и Pd 0,40 и 0,26 эВ соответственно. E_{bv} является одним из параметров, используемых в настоящей работе (п. 2.3.1) при подборе потенциалов взаимодействия атомов металла и водорода. В связи с этим полученные значения

проверяли на соответствие с экспериментальными данными, которые для Ni и Pd составляют 0,32–0,54 эВ [116, 121] и 0,25–0,27 эВ [114, 122, 123] соответственно.

По отношению к водороду вакансии обладают высокой сорбционной способностью, соответственно увеличение их концентрации приводит к росту общей сорбционной способности металла. В частности, для чистого кристалла никеля энергия абсорбции водорода положительна и составляет 0,15 – 0,17 эВ [87, 121]). В таком случае помещение водорода в кристалл никеля энергетически невыгодно, в состоянии термодинамического равновесия концентрация водорода в никеле достигает всего десятых долей процента [87]. Однако энергия абсорбции вакансией (разность между энергией связи атома водорода с вакансией и работы разрыва связей в двухатомной молекуле водорода), согласно полученным данным, отрицательна и составляет -0,24 эВ. Соответственно вакансии должны оказывать сильное влияние на сорбционную способность таких металлов как Ni. Влияние вакансий менее значительно для металлов, например таких, как Pd, у которых энергия абсорбции чистым кристаллом отрицательна.

В настоящей работе проведено исследование влияния примесных атомов на диффузию вакансий в рассматриваемых металлах. Установление механизма вакансионной диффузии является одной из актуальных научных задач современной физики конденсированного состояния. В последнее время повышенный интерес ученых вызывают процессы и явления, основанные на самоорганизации атомной структуры и кооперативных механизмах ее динамики. По мнению ряда ученых, диффузия во многих случаях осуществляется на атомном уровне посредством согласованных движений групп атомов, приводящих к реализации того или иного механизма диффузии [216 – 219]. В частности вакансионный механизм, как основной механизм диффузии в кристаллах, имеет два варианта реализации. Классический, заключается в неравномерном распределении энергии по атомам согласно распределению Максвелла, в связи с чем имеется вероятность, что в некоторый момент времени соседний с вакансией атом может приобрести достаточный импульс в нужном направлении, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перескочить на место

вакансии. Вторым вариантом, как отмечено выше, заключается в согласованном движении атомов, окружающих вакансию [216 – 218].

Посредством молекулярно-динамических исследований научным коллективом [158, 220] установлено присутствие элементов кооперативности при тепловых колебаниях атомов. Динамические коллективные атомные смещения (ДКАС), проявляющиеся как согласованные упорядоченные смещения групп атомов зафиксированы в моделируемых двумерных и трехмерных кристаллах при использовании различных парных и многочастичных потенциалов. Это свидетельствует о том, что тепловые колебания атомов не совсем хаотичны, как это представлялось ранее, а в определенной степени согласованы. Наблюдаются разнонаправленные колебания атомных групп, состоящих из нескольких десятков атомов, одновременно смещающихся в некоторый момент времени в одном направлении. Характерно, что направления смещений атомов в ДКАС в большинстве случаев совпадают с плотноупакованными направлениями кристаллической решетки. ДКАС зафиксированы при различных граничных условиях, размерах расчетного блока и расчете межатомных взаимодействий с использованием потенциалов разных типов. Установлено, что ДКАС перемещаются фактически со скоростью продольных упругих волн. Перемещения сопровождаются трансформациями и взаимодействиями ДКАС друг с другом, возникают наложения, расщепления, образования вихревых смещений. В работах [158, 220] установлено, что динамические коллективные атомные смещения выполняют важнейшую роль в реализации вакансионного механизма диффузии. Для изучения вакансионного механизма в [158, 220] одну вакансию вводили в центр расчетного блока, а на его границы накладывали периодические условия. Начальную температуру изменяли в пределах 0,5 – 0,95 от температуры плавления. Для выявления роли ДКАС в вакансионном механизме в момент акта диффузии (скачка атома на место вакансии) применяли визуализацию смещений атомов.

Визуализация атомных смещений в двумерном расчетном блоке при скачке атома на место вакансии показана на рисунке 4.2. Рисунки взяты из работы [158],

в которой они получены для двумерной модели Ni при температуре 1600 К. Двумерная модель была выбрана для лучшей наглядности. В моделируемых кристаллах причиной скачка атома на место вакансии является столкновение ДКАС «несущих» мигрирующий атом и вакансию. Соответственно, сталкивающиеся ДКАС образно «толкают» вакансию и мигрирующий атом навстречу друг другу.

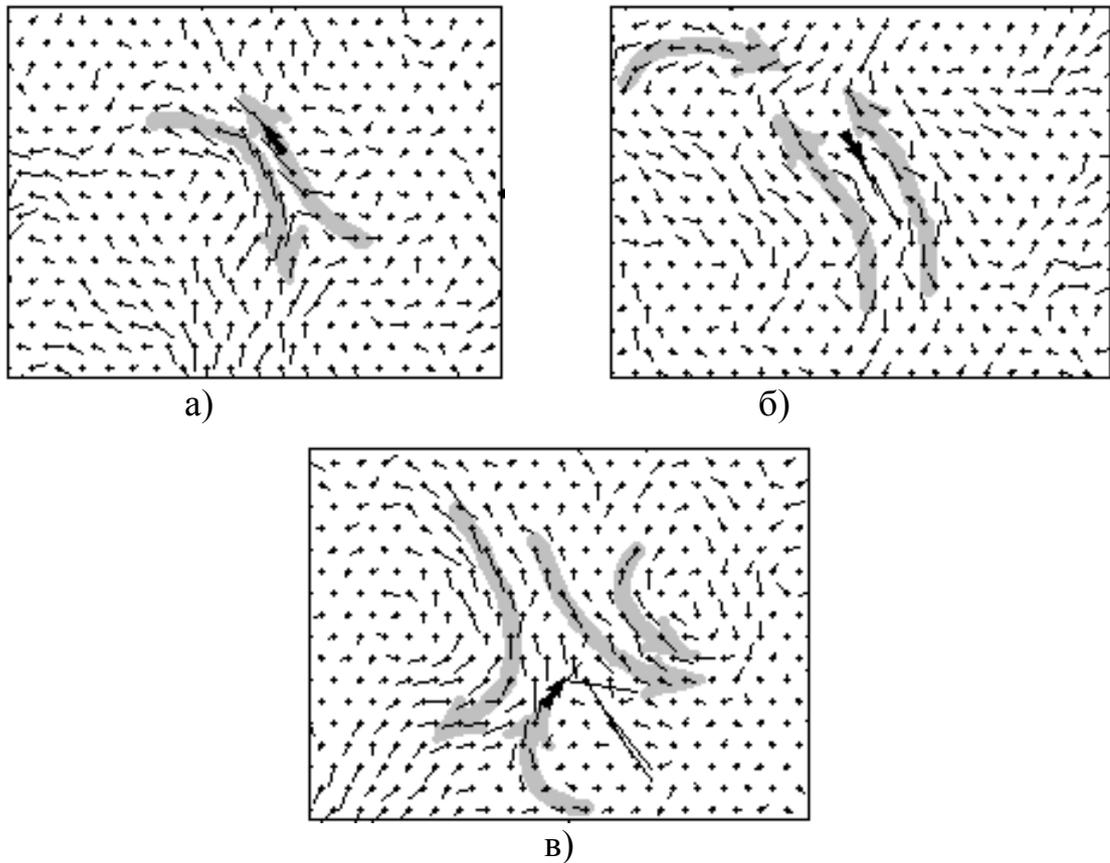


Рисунок 4.2 – Визуализация атомных смещений при скачке атома на место вакансии (\rightarrow – направления скачка, отрезки, демонстрирующие атомные смещения, увеличены в 3 раза) [158]

Для подтверждения миграции вакансии при столкновении двух упругих волн в месте дефекта, в моделируемом кристалле, содержащем одну вакансию, инициированы две упругие волны, направленные навстречу друг другу [221]. Вакансия мигрировала только в тот момент, когда столкновение фронтов двух волн происходило в месте дефекта.

Энергию активации миграции точечного дефекта в молекулярно-динамической модели, как отмечено в п. 2.3.1, можно найти двумя методами: статическим и динамическим. Для определения энергии миграции вакансии в настоящей работе использован статический метод. В этом случае определяется величина энергетического барьера на пути миграции дефекта, который заранее известен.

Помимо миграции «чистой» вакансии, в настоящей работе рассчитаны энергии миграции вакансии при наличии в ней атома примеси. На рисунке 4.3 показано в каком направлении смещался соседний с вакансией атом металла при расчете энергетического барьера. При получении каждой точки на графике зависимости изменения энергии расчетного блока проводилась релаксация структуры, в течение которой смещенный атом оставался неподвижным. На рисунке 4.4 представлены зависимости изменения энергии расчетного блока ΔU от смещения Δr соседнего с вакансией атома в случае вакансии без примеси (график 1) и с примесным атомом углерода (график 2).

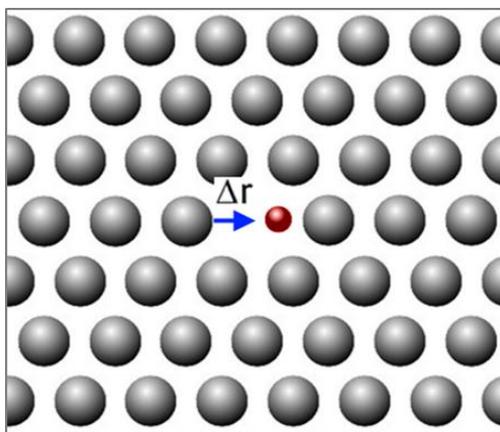
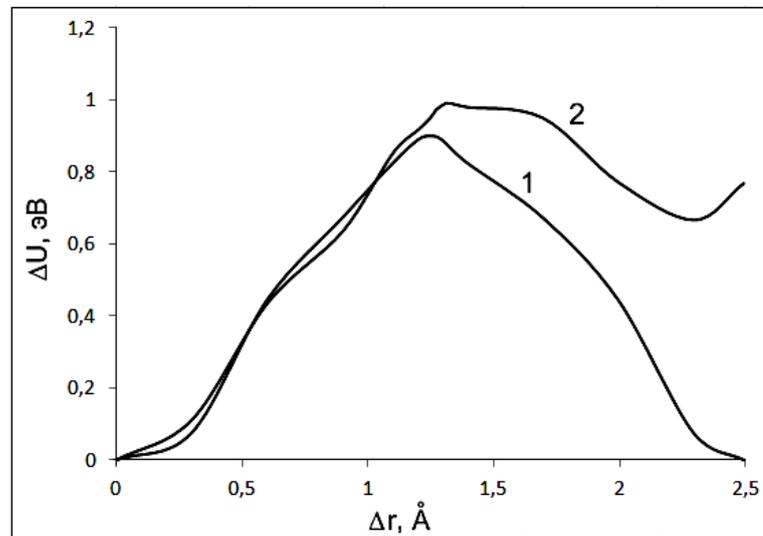


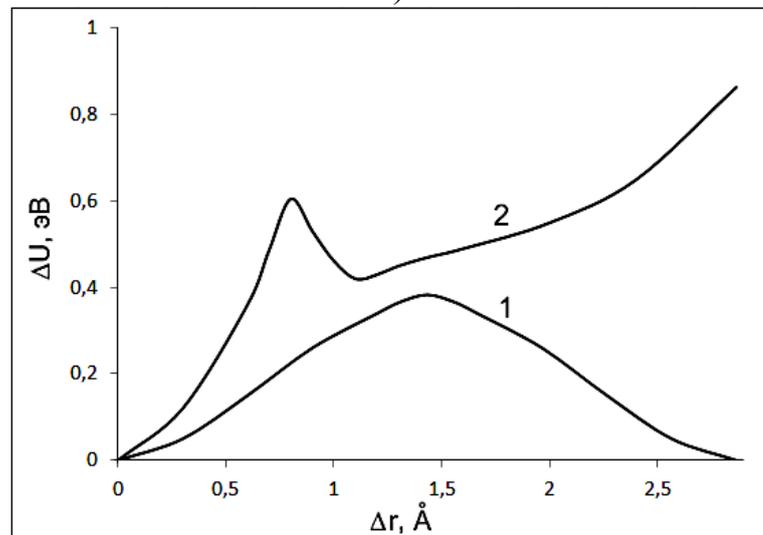
Рисунок 4.3 – Схема к расчету энергии миграции вакансии с примесным атомом

Графики, полученные для вакансии с примесным атомом углерода, как видно из рисунка 4.4, асимметричны в отличие от графиков для вакансии без примеси. Однако присутствует экстремум и по нему можно оценить энергию активации миграции вакансии с разделением ее от примесного атома. Характерно, что пик на зависимости в случае наличия примесного атома углерода в вакансии

(рисунок 4.4, кривая 2) находится правее пика для «чистой» вакансии в случае Ni, и левее в случае Al.



а)



б)

Рисунок 4.4 – Изменение энергии расчетной ячейки при перемещении соседнего с вакансией атома на ее место в Ni (а) и Al (б), в чистом металле (кривая 1), в случае наличия примесного атома углерода в вакансии (кривая 2)

В таблице 4.2 приведены полученные в настоящей работе значения энергии миграции вакансии с примесью и без. Данные значения получены не для случая совместного перемещения вакансии и примеси, а для «отрыва» вакансии от примеси. Для совместной миграции вакансии и примеси, необходима реализация дополнительного механизма, основанного на обмене местами соседнего с вакансией атома металла и атома примеси.

Полученные значения энергии миграции вакансии в чистом металле хорошо согласуются с данными других авторов. В частности для Ni в [58, 59, 66] приведены величины в интервале 0,9 – 1,1 эВ, для Al – 0,4–0,6 эВ.

Таблица 4.2 – Энергия миграции вакансии с примесью и без (эВ)

Металл \ Примесный атом	без примеси	C	N	O
Ni	0,90	0,99	0,78	0,52
Ag	0,91	0,81	0,74	0,87
Al	0,38	0,60	0,61	0,26

Влияние примесей на диффузионную подвижность вакансии согласуется с приведенными ранее значениями энергии связи примесных атомов с вакансией. Из таблицы 4.2 видно, что атомы углерода, имея положительную энергию связи, тормозят диффузию вакансий. В этом случае, по причине гораздо большей подвижности вакансий по сравнению с подвижностью примесных атомов корректнее утверждать, что примесные атомы являются «ловушкой» для вакансий, а не наоборот.

Атомы кислорода, напротив, «ускоряют» миграцию вакансий, снижая их энергию активации в связи с отрицательной энергией связи атомов кислорода с вакансией. Азот для разных металлов имеет разный характер воздействия на миграцию вакансий: снижает энергию миграции в случае Ni и Ag и повышает в случае Al.

4.2 Взаимодействие с вакансионными комплексами

Помимо вакансионного механизма, определенный вклад в диффузию в кристаллах вносит миграция бивакансий (дивакансий) – сдвоенных вакансий [57, 58, 222]. Их относительно не высокая концентрация (ориентировочно на два порядка меньше концентрации моновакансий) в кристаллах сохраняется даже в

равновесных условиях. Определенной уникальностью бивакансии является высокая подвижность среди вакансионных кластеров. Из рисунка 4.5 видно, что для осуществления элементарного акта миграции бивакансии соседнему с ней атому необходимо преодолеть сравнительно небольшой энергетический барьер. Посредством динамического метода в работах [212, 223] найдены энергии миграции бивакансии для Ni 0,23 эВ, Ag 0,18 эВ и Al 0,09 эВ. При сравнении этих данных с энергиями миграции моновакансий, представленных в таблице 4.2 видно, что энергия миграции последних в несколько раз выше.

Рост числа вакансий в кластере приводит к резкому снижению его подвижности. Тривакансия характеризуется значительно меньшей подвижностью, чем моно- и бивакансия [56].

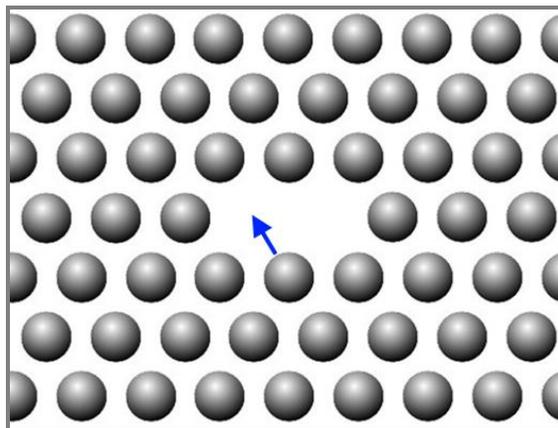


Рисунок 4.5 – Бивакансия в плоскости (111) ГЦК кристалла (→ – направление скачка атома при миграции бивакансии)

В таблице 4.3 приведены значения энергии связи примесных атомов с бивакансиями в рассматриваемых металлах. Из таблицы видно, что эти значения фактически соответствуют значениям для моновакансий. Согласно приведенным данным ожидаемо влияние примесных атомов на диффузионную подвижность бивакансий.

Роль точечных дефектов не ограничивается диффузионными процессами. Наличие в материалах точечных дефектов, особенно их высоких концентраций, значительно сказывается на их прочностных свойствах. Причинами возникновения больших концентраций неравновесных точечных дефектов могут

служить высокие скорости охлаждения материала, пластическая деформация, радиационное повреждение. По данным [224 – 227] при пластической деформации возможно получение весьма высоких концентраций точечных дефектов. Однако наибольшая их концентрация достигается при радиационном повреждении.

Таблица 4.3 – Энергия связи примесного атома с бивакансией (эВ)

Металл \ Примесный атом	C	N	O	H
Ni	0,76	0,50	0,02	0,31
Ag	0,06	-0,23	-0,57	–
Al	0,89	0,22	-0,28	–
Pd	–	–	–	0,17

Высокие концентрации вакансий при радиационном повреждении металлов образуются локально в обедненных зонах. Такие зоны имеют размеры в несколько нанометров, концентрации вакансий в них обычно не превышают 40 % [228]. Большая часть вакансий при структурной релаксации рекомбинирует с межузельными атомами, которые образуются при радиационном повреждении. Остальные вакансии мигрируют к стокам (дислокациям, границам раздела, и т.п.) и закрепляются на них или объединяются в кластеры, дислокационные петли, тетраэдры дефектов упаковки, поры [228, 229].

Необходимо отметить весьма интересный факт, ранее когда электронные микроскопы имели относительно не высокую разрешающую способность, вакансионные кластеры размером менее 2 – 3 нм на фотографиях имели вид темных размытых пятен [229 – 231]. В отношении структуры таких образований у ученых и исследователей не было единого мнения. Существовали гипотезы, что кластеры представляют собой относительно небольшие трехмерные «рыхлые» скопления дефектов или неразрешимые дислокационные петли [232]. Однако, при повышении разрешающей способности электронных микроскопов, было зафиксировано, что в ГЦК металлах небольшие вакансионные кластеры

представляют собой тетраэдры дефектов упаковки [231, 233]. При этом грани тетраэдра дефектов упаковки (stacking fault tetrahedron) (ТДУ) ориентированы вдоль плоскостей типа (111) и являются дефектами упаковки. Ребра тетраэдра ориентированы вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и являются вершинными дислокаций с вектором Бюргерса $1/6\langle 110 \rangle$ [127, 229, 231] (рисунок 4.6).

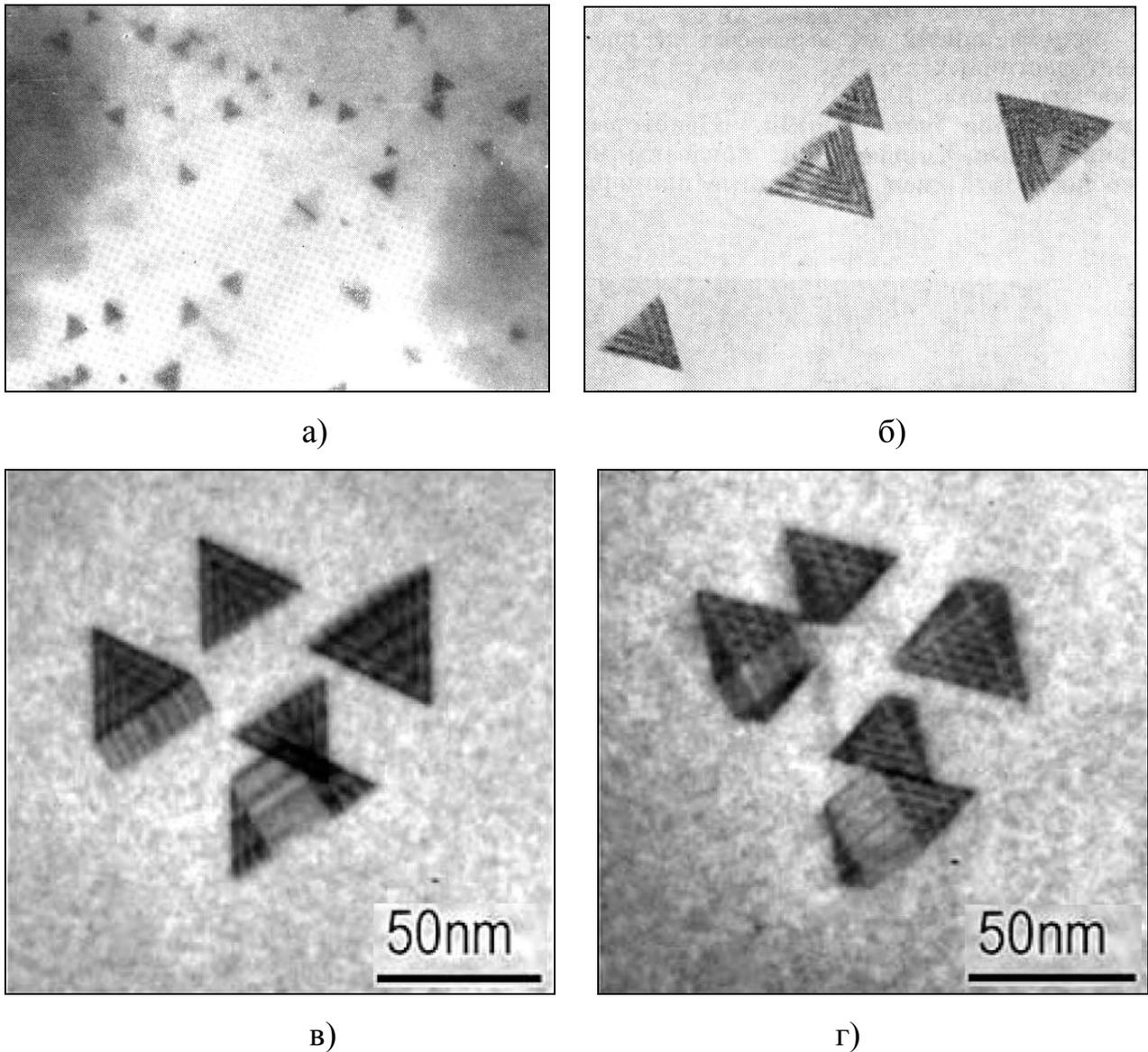


Рисунок 4.6 – Вид тетраэдров дефектов упаковки в золоте
(электронная микроскопия):

- а) вид вдоль направления $\langle 111 \rangle$, $\times 10^5$ [229];
- б) вид вдоль направления $\langle 211 \rangle$, $\times 2,8 \cdot 10^5$ [128];
- в и г) группа ТДУ под двумя различными углами [231]

По данным [234] образование ТДУ характерно для всех ГЦК металлов. При этом энергия образования дефекта упаковки в данном металле предопределяет их критический размер, при котором энергетически более выгодными становятся вакансионные диски [127]. В связи с этим первые ТДУ наблюдались именно в металлах с относительно невысокой энергией дефекта упаковки, таких как Au, Ag, Cu и др. [127, 228, 235, 236]. Например, в Au вакансионные диски зафиксированы выше 230 Å, а ТДУ до размера 200 Å [127].

ТДУ образуются не только при радиационном повреждении, но и после быстрого охлаждения от высоких температур, пластической деформации [237]. В частности, в работе [234] исследованы ТДУ, образующиеся в Al при пластической деформации.

Дислокационные петли представляют собой плоские скопления вакансий (или межузельных атомов) в плотноупакованных плоскостях решетки (111) и (110) в ГЦК и ОЦК металлах соответственно. По данным [232] в ГЦК-металлах в основном образуются петли Франка с вектором Бюргерса $\vec{b} = 1/3 \langle 111 \rangle$ и петли с дефектом упаковки с $\vec{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$. Характерно, что для петель без дефектов упаковки свойственно скольжение по своим цилиндрам скольжения, в то время как петли с дефектом упаковки как правило малоподвижны.

В данном разделе рассмотрено взаимодействие примесных атомов легких элементов с бивакансиями и тетраэдрами дефектов упаковки. Взаимодействие с дислокациями (в том числе и вакансионными дисками) рассматривается в следующей главе диссертации.

При моделировании тетраэдров дефектов упаковки расчетные блоки включали 8400 атомов. Граничные условия использованы периодические. ТДУ созданы посредством введения «треугольных вакансионных дисков» (рисунок 4.7). Для этого в плотноупакованной атомной плоскости (111) удалялись атомы из области, имеющей форму равностороннего треугольника. Для образования ТДУ из такого «вакансионного диска» не требуется термоактивация. Перестройка «треугольных вакансионных дисков» в плоскости (111) в ТДУ

происходит по механизму последовательного смещения (оседания) групп атомов, имеющих форму равносторонних треугольников, из плоскостей параллельных плоскости «вакансионного диска» по направлению к нему (рисунок 4.7). Вследствие особенностей ГЦК решетки размеры смещающихся групп атомов, имеющих треугольную форму, последовательно уменьшались. Это привело к равномерному распределению свободного объема исходного «вакансионного диска» по ребрам ТДУ (рисунок 4.8, ребро ТДУ имеет длину 8 межатомных расстояний, порядка 24 Å, грани ТДУ – дефекты упаковки (ДУ)). На рисунке 4.8 представлена визуализация избыточного свободного объема, свыше того, который характерен для чистого кристалла. Из рисунка 4.8 видно, что внутри самого ТДУ структура представляет собой структуру идеального кристалла, а весь избыточный свободный объем находится на ребрах ТДУ, являющихся частичными дислокациями. Грани ТДУ являются дефектами упаковки и содержат практически столько же свободного объема, сколько и идеальный кристалл.

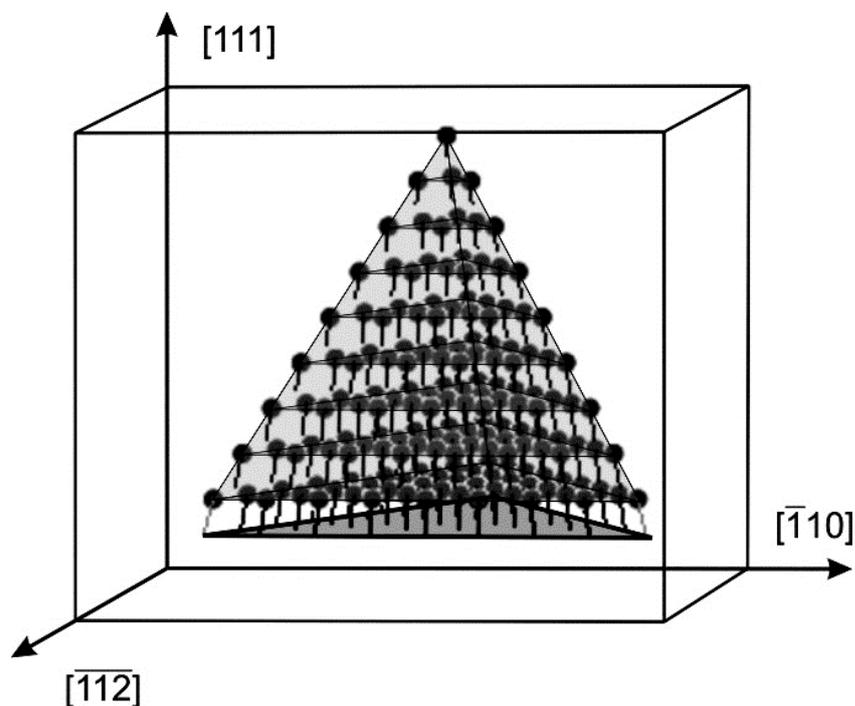


Рисунок 4.7 – Схема образования ТДУ из «треугольного вакансионного диска», смещения (показаны отрезками) групп атомов треугольной формы из соседних плоскостей по направлению к «вакансионному диску»

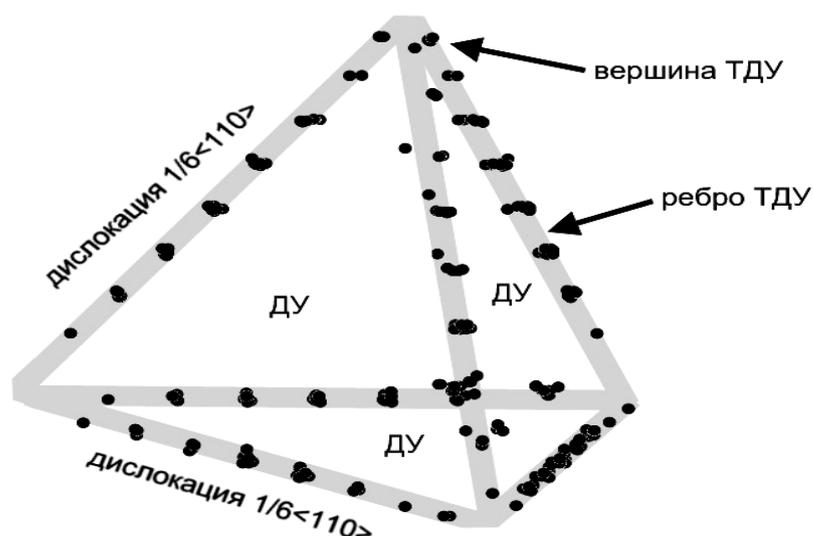


Рисунок 4.8 – Распределение свободного объема (●) в ТДУ, ребра ТДУ дислокации $1/6\langle 110 \rangle$ (—)

На рисунке 4.9 представлены позиции примесного атома в ТДУ, для которых были рассчитаны в вершине и на ребре энергии связи. При расчете энергии связи во всех случаях проводилась структурная релаксация с последующим охлаждением до температуры 0 К. Полученные значения представлены в таблице 4.4.

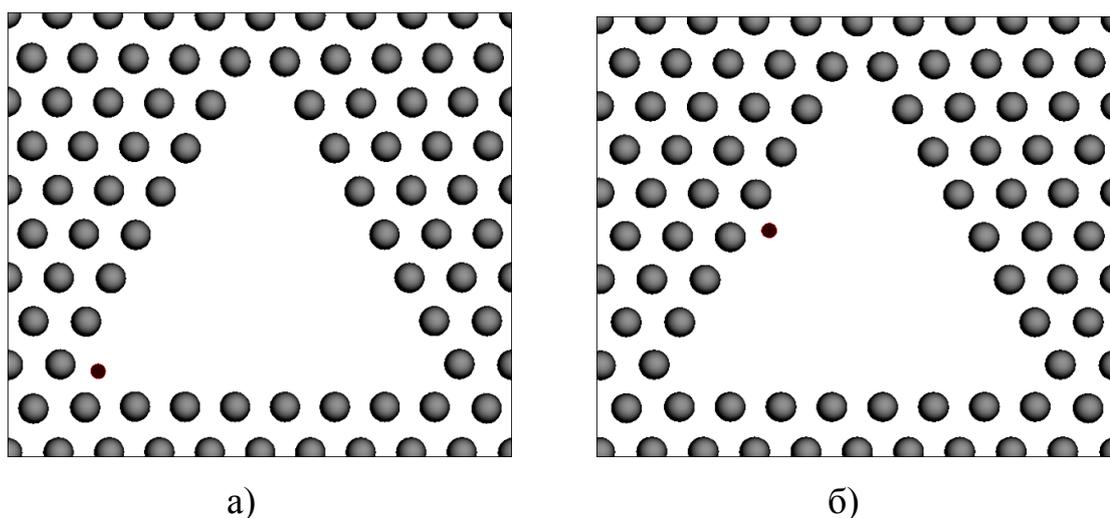


Рисунок 4.9 – Позиции примесного атома, показанные в сечении, в котором находится грань ТДУ: а) в вершине ТДУ; б) на ребре ТДУ

Таблица 4.4 – Энергия связи примесного атома с ТДУ в вершине и ребре (эВ)

Примесный атом Металл	С		N		O		H	
	вершина	ребро	вершина	ребро	вершина	ребро	вершина	ребро
Ni	0,64	0,77	0,49	0,72	0,27	0,62	0,08	0,12
Ag	0,10	0,30	-0,03	0,25	-0,34	0,22	–	–
Al	0,80	1,14	0,24	0,88	-0,11	0,44	–	–
Pd	–	–	–	–	–	–	0,11	0,15

Из таблицы видно, что энергия связи атомов С, N, O для всех металлов положительна (свидетельство притяжения примесей подобными дислокациями) и выше с ребром ТДУ (т.е. с дислокацией $1/6\langle 110 \rangle$), чем с вершиной. Наибольшая энергия связи характерна для атома углерода с ребром ТДУ в Al – 1,14 эВ. Такое высокое значение энергии связи свидетельствует о сравнительно прочной связи атомов углерода с дислокациями данного типа. Наименьшие энергии связи получены для Ag, что вызвано, вероятно, одновременным влиянием двух факторов: сравнительно большим параметром решетки и неглубокими потенциалами взаимодействия примесных атомов с атомами металла. Наименьшие значения энергии связи получены для кислорода, как и в случаях вакансии и бивакансии.

4.3 Взаимодействие с собственным межузельным атомом

Собственные межузельные атомы как «ловушки» для примесных атомов рассматривают достаточно редко, однако, по данным [23, 63], они могут иметь достаточно высокую энергию связи с примесями, близкую к энергии связи примеси с вакансией. В частности, для α -Fe и γ -Fe получены значения 0,68 и 0,58 эВ соответственно [23].

В кристаллической решетке собственные межузельные атомы могут иметь различные позиции. В частности, в ГЦК кристаллах, как правило, рассматривают до шести таких позиций (рисунок 4.10) [58, 59]: в октаэдрической и тетраэдрической порах, в виде гантели вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и в виде краудиона (лишнего атома в плотноупакованном атомном ряду).

В работе [56] показано, что гантельная конфигурация с осью вдоль $\langle 111 \rangle$ нестабильна и трансформируется в гантель с осью вдоль $\langle 100 \rangle$. В общем случае, в соответствии с результатами многих исследований [56, 58, 59, 232, 238] наиболее энергетически выгодной в ГЦК кристалле является гантель $\langle 100 \rangle$ (рисунок 4.10 д). Экспериментальным путем с применением метода диффузионного рентгеновского рассеяния, установлено, что собственные межузельные атомы в ГЦК кристаллах пребывают в основном в виде гантелей $\langle 100 \rangle$ [58, 232].

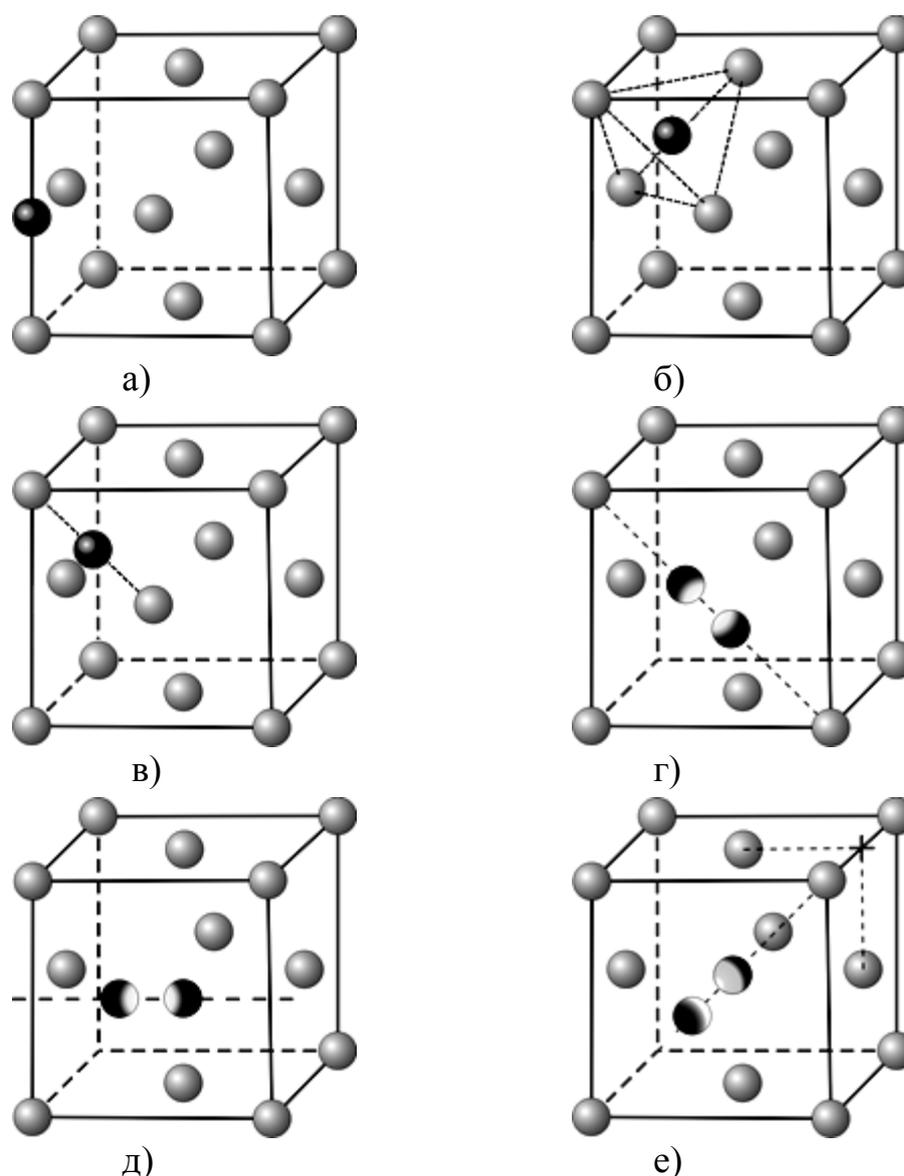


Рисунок 4.10 – Возможные позиции межузельного атома в ГЦК кристалле:

- а) в октаэдрической поре; б) в тетраэдрической поре; в) краудион;
- г) гантель с осью вдоль $\langle 110 \rangle$; д) гантель с осью вдоль $\langle 100 \rangle$;
- е) гантель с осью вдоль $\langle 111 \rangle$

Анализ результатов компьютерного моделирования показывает небольшие отличия энергий образования различных конфигураций межузельного атома [56, 58] (не более 0,1 – 0,4 эВ, согласно [56]). Это свидетельствует о возможных трансформациях одной конфигурации в другую. Увеличение температуры повышает вероятность их возникновения. Поскольку конфигурации собственного межузельного атома при средних и высоких температурах неоднозначны, возможны вариации атомного механизма его миграции [239, 240]. В частности, при миграции межузельного атома в виде гантели, один из атомов пары перемещается к узлу решетки, другой уходит, образуя новую гантельную пару с третьим атомом и выталкивая его из своего узла [239 – 241]. Соотношение размеров атомов и силы их взаимодействия между собой определяют длину плеча таких гантелей. При этом в узле кристаллической решетки находятся два атома, но их связь с узлом ослаблена. Это облегчает их миграцию по кристаллу. По данным В.В. Кирсанова [241] перемещение атомов по междоузлиям посредством гантельного механизма характерно для щелочных металлов. В них середина расстояния между двумя ближайшими соседями является энергетически удобным положением дислоцированного атома.

Механизм, называемый краудионным, предложен Хайтом и Клингером [242, 243 – 246]. Группа атомов, сжатая вдоль плотноупакованного направления посредством наличия в ряду лишнего атома, имеет название краудион. Процессы диффузии при этом происходят посредством небольших смещений каждого из атомов краудиона вдоль этого направления. В таких условиях скорость перемещения достаточно велика, а энергия активации миграции мала. В работах [247, 248], отмечено, что энергия активации краудионного механизма является наименьшей среди прочих диффузионных механизмов. В то же время Клингер и Хайт [242 – 244] пришли к выводу, что краудионный механизм в обычных условиях маловероятен и присутствует в основном при радиационном повреждении и при восходящей диффузии, которая характерна для высоких температур или в пластически деформированных поликристаллических сплавах, когда возникают микрообласти сжатия и растяжения.

Межузельный атом значительно подвижнее вакансии, подтверждением этому являются многочисленные опыты, связанные с радиационным повреждением [226, 230], результаты компьютерного моделирования [56 – 58, 249 – 251]. Однако существует и противоположное мнение [252].

Одной из задач нашей работы является установление вклада двух описанных выше механизмов при миграции собственного межузельного атома в чистом металле и металле, содержащем примесные атомы легких элементов.

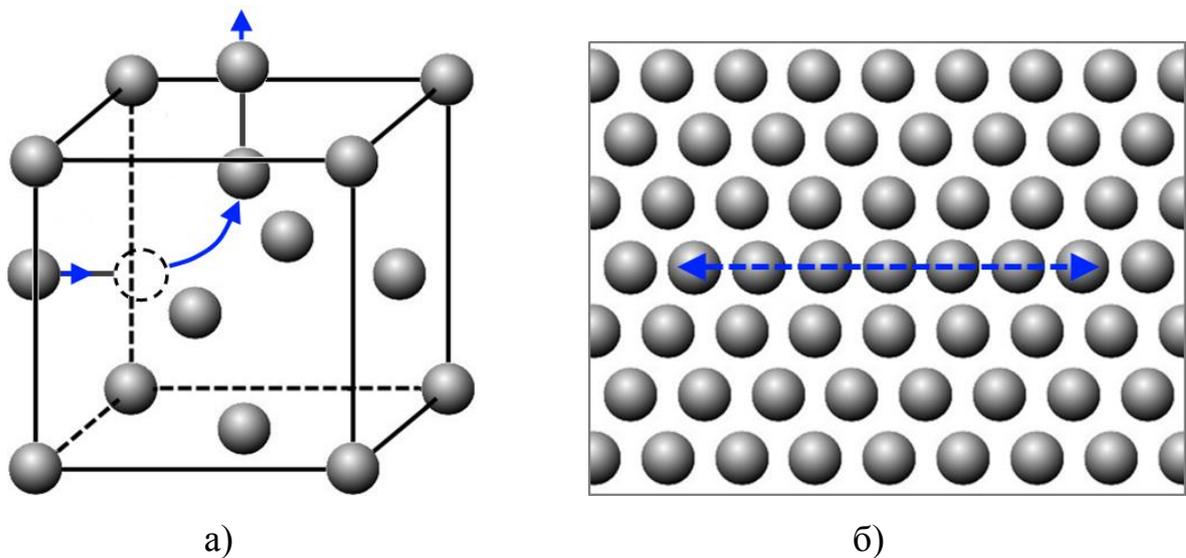


Рисунок 4.11 – Механизмы миграции межузельного атома в ГЦК кристалле:

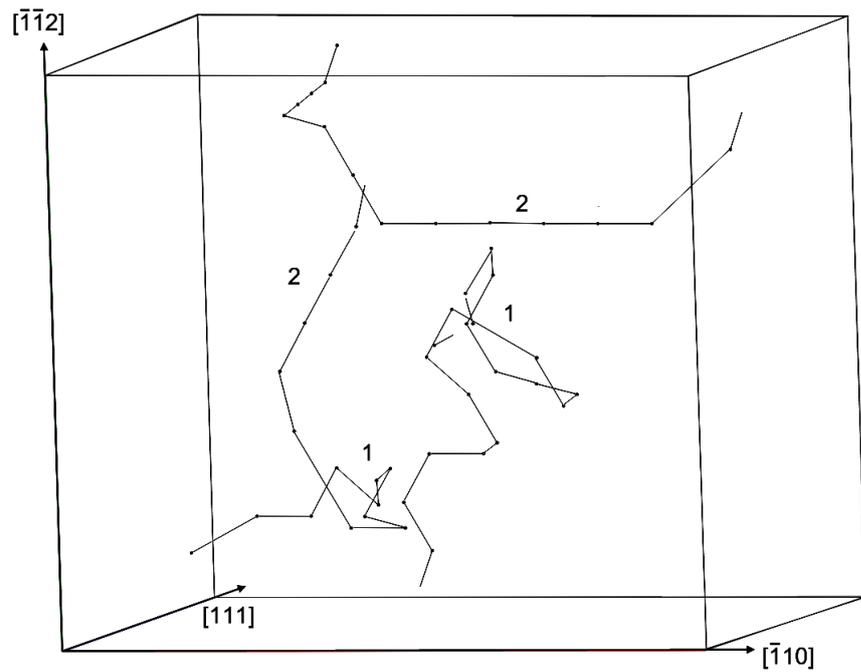
а) смещение и поворот гантели $\langle 100 \rangle$; б) краудионный механизм

Наиболее энергетически выгодной конфигурацией собственного межузельного атома, как отмечено выше, является гантель с осью вдоль $\langle 100 \rangle$ (рисунок 4.10 д). По мнению ряда исследователей для атома, находящегося в такой конфигурации, механизм миграции основан на трансляционном смещении «центра тяжести» гантели на одно межатомное расстояние и вращательном движении ее оси на 90° (рисунок 4.11 а) [57, 238]. Однако, в работах [56, 253] утверждается, что межузельный атом может мигрировать со сменой конфигураций, и не всегда в процессе миграции находится в конфигурации гантели $\langle 100 \rangle$. В частности, как было отмечено выше, распространено представление о краудионном механизме диффузии [242, 243 – 248], основанном на смещении группы атомов, сжатой вдоль плотноупакованного направления

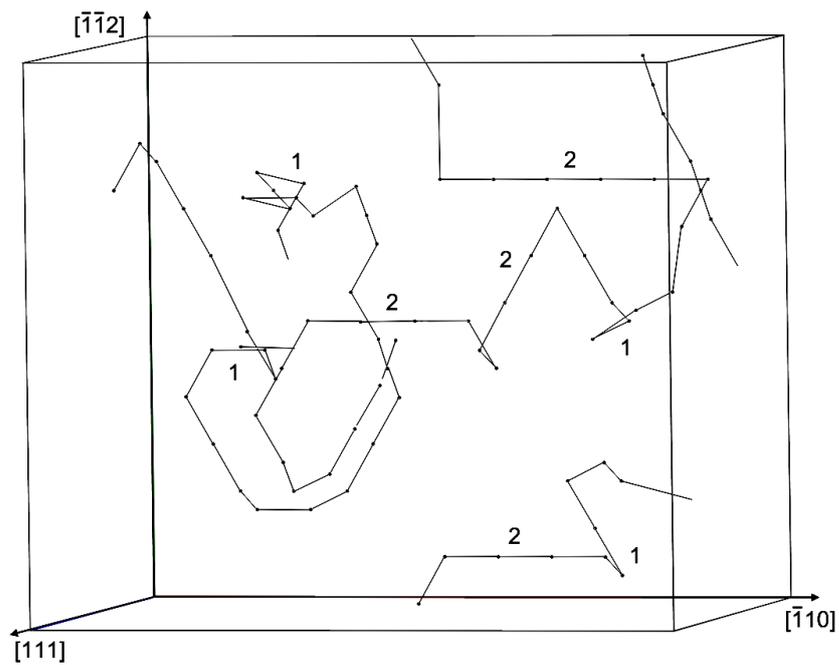
$\langle 110 \rangle$ посредством присутствия в ряду одного лишнего атома (рисунок 4.11 б), в предположении, что исходной является метастабильная краудионная конфигурация межузельного атома (рисунок 4.10 в).

Установить ведущий механизм миграции межузельного атома можно посредством исследования траекторий смещений атомов и установления их характерных особенностей. В частности, смещение гантели $\langle 100 \rangle$ равновероятно по всем двенадцати направлениям типа $\langle 110 \rangle$. Для краудионного механизма, напротив, есть два наиболее вероятных направления миграции межузельного атома – вдоль краудиона в обе стороны (для переориентации сжатой группы атомов вдоль другого направления $\langle 110 \rangle$ необходимо затратить определенную энергию активации). В таких условиях вероятность совершения межузельным атомом двух последовательных скачков в одном и том же направлении для «гантельного» механизма равна порядка $1/12$, а для краудионного – $1/2$. В соответствии с теоремой умножения вероятностей для трех последовательных скачков такая вероятность равна $1/144$ и $1/4$ соответственно. Резюмируя отмеченное выше, можно констатировать, что характерной особенностью краудионного механизма являются прямые траектории смещения атомов, а для механизма смещения и поворота гантелей $\langle 100 \rangle$ – ломаные траектории.

На рисунке 4.12 изображены смещения атомов в результате миграции межузельного атома в чистых Ni и Al при температуре, близкой к температуре плавления. Из рисунка видно, что траектории содержат ломаные участки и прямолинейные, направленные вдоль плотноупакованных направлений $\langle 110 \rangle$, свидетельствующие в пользу реализации краудионного механизма. Это свидетельствует о том, что в чистых ГЦК кристаллах собственный межузельный атом мигрирует посредством, как минимум, двух рассмотренных выше механизмов.



а)



б)

Рисунок 4.12 – Траектории смещений атомов в результате миграции межузельного атома при механизме смещения и поворота гантели $\langle 100 \rangle$ (1) и краудионном механизме (2): а) в Ni при температуре 1700 К в течение 50 пс; б) в Al при температуре 930 К в течение 50 пс

Необходимо отметить, что после охлаждения молекулярно-динамических моделей и релаксации структуры во всех случаях межузельные атомы принимали гантельную конфигурацию с осью вдоль $\langle 100 \rangle$. Такая конфигурация, является энергетически наиболее выгодной, в то время как краудионная конфигурация, вероятно, является динамической, т.е. временной, и имеет некоторое время жизни, зависящее от температуры.

При введении примесных атомов легких элементов в область собственного межузельного атома, оба дефекта в большинстве случаев образовывали конфигурацию, представленную на рисунке 4.13. Примесной атом смещался в центр ближайшей октаэдрической поры, а гантель оставалась на месте.

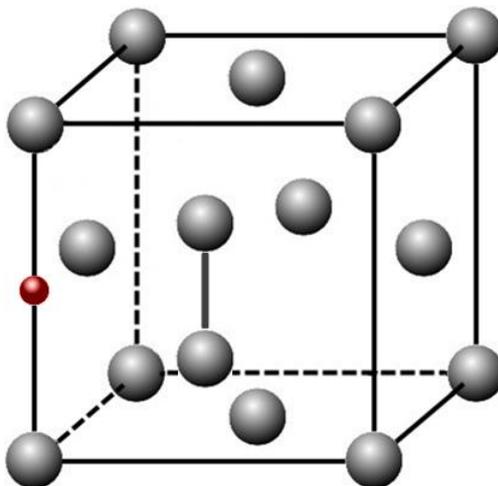


Рисунок 4.13 – Позиция примесного атома вблизи собственного межузельного атома (в виде гантели вдоль направления $\langle 001 \rangle$) в ГЦК решетке (положения атомов приведены без учета релаксации структуры)

В таблице 4.5 представлены полученные в модели значения энергии связи примесного атома с собственным межузельным атомом в рассматриваемых металлах. Для сравнения, в [23] приводится значение энергии связи атома углерода с межузельным атомом в γ -Fe (ГЦК решетка) – 0,58 эВ, полученное с помощью расчетов из первых принципов, для α -Fe (ОЦК решетка) 0,56 эВ в [77] и 0,68 эВ в [23].

Значения энергии связи, приведенные в таблице 4.5, положительные и сравнительно большие, это свидетельствует о том, что собственные межузельные атомы и атомы примесей эффективно взаимодействуют и тормозят миграцию друг друга. Причем, поскольку межузельные атомы гораздо подвижнее атомов примесей, корректнее утверждать, что последние являются «ловушками» для межузельных атомов, а не наоборот.

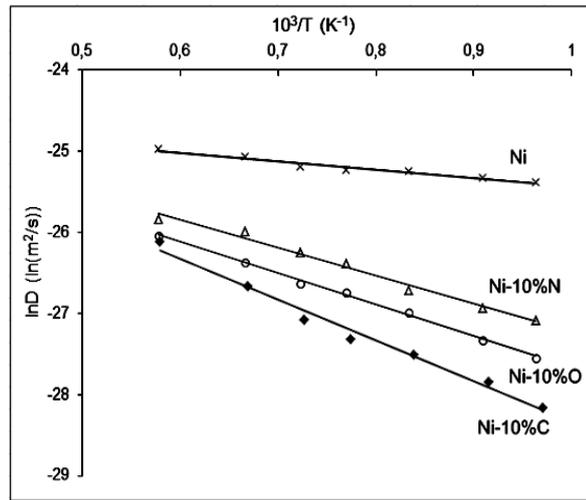
Таблица 4.5 – Энергия связи примесного атома с межузельным атомом (эВ)

Примесный атом Металл	С	N	О	Н
Ni	0,43	0,53	0,63	0,10
Ag	0,22	0,23	0,29	–
Al	0,86	0,66	0,45	–
Pd	–	–	–	0,04

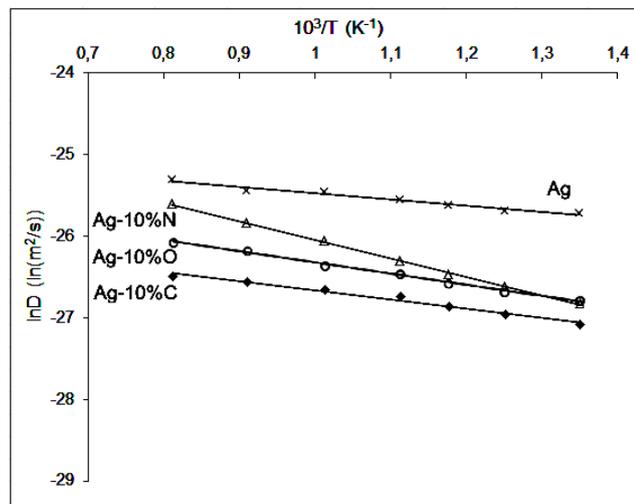
Для Ni и Ag энергия связи растет от С к О, для Al – наоборот, наибольшее значение получено для энергии связи атома углерода с межузельным атомом.

Водород сравнительно слабо взаимодействует с межузельным атомом – энергия связи с ним в несколько раз ниже по сравнению с энергией связи с вакансией.

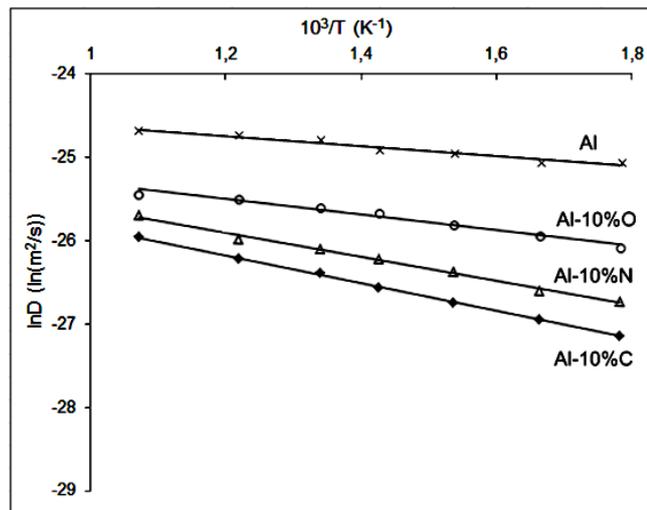
Для определения энергии миграции межузельного атома в чистом металле и металле с примесными атомами использовался динамический метод, который, основан на определении температурной зависимости коэффициента диффузии $D=f(T)$ после введения некоторого количества дефектов определенного типа в расчетный блок. В связи с наличием, как минимум, двух механизмов миграции межузельного атома, гантельного и краудионного, а также сложностью механизма миграции в случае присутствия в кристалле примесей, энергия активации диффузии, получаемая с помощью зависимостей $\ln D$ от $1/T$ по соотношению (3.2), является усредненной.



а)



б)



в)

Рисунок 4.14 – Зависимости $\ln D$ от $1/T$ для миграции собственного межузельного атома в расчетном блоке, содержащем 1728 атомов, в случае чистого металла и при содержании 10% примесных атомов: а) Ni; б) Ag; в) Al

Для анализа влияния примесей на подвижность межузельного атома в моделируемый расчетный блок вводилось 10 ат.% примесных атомов. На рисунке 4.14 представлены графики зависимостей $\ln D$ от $1/T$ для миграции собственного межузельного атома в чистых металлах Ni, Ag и Al, и содержащих 10% примесных атомов C, N или O. Полученные на основе графиков значения энергии активации миграции межузельных атомов представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Энергия миграции собственного межузельного атома в чистом металле и в условиях присутствия 10% примесных атомов (эВ)

Примесный атом Металл	без примеси	C	N	O
Ni	0,09	0,38	0,30	0,34
Ag	0,07	0,17	0,20	0,19
Al	0,05	0,22	0,16	0,14

Энергия миграции собственных межузельных атомов в чистых металлах весьма низкая, что предопределяет их высокую диффузионную подвижность. В работах [58, 59] приводятся данные, полученные преимущественно с помощью компьютерного моделирования: 0,04 – 0,15 эВ в Ni, 0,05 – 0,12 эВ в Ag и 0,03 – 0,1 эВ в Al.

Из таблицы 4.6 видно, что подвижность межузельных атомов существенно снижается из-за наличия примесей в металле. При концентрации примесных атомов 10% энергия активации собственных межузельных атомов в рассматриваемых металлах увеличивается в несколько раз. При этом вклад краудсионного механизма становится значительно меньше. Это хорошо видно по уменьшению числа прямолинейных участков на траектории миграции межузельных атомов (рисунок 4.15). Снижение вклада краудсионного механизма, вероятно связано с искажениями кристаллической решетки, вызванными примесными атомами.

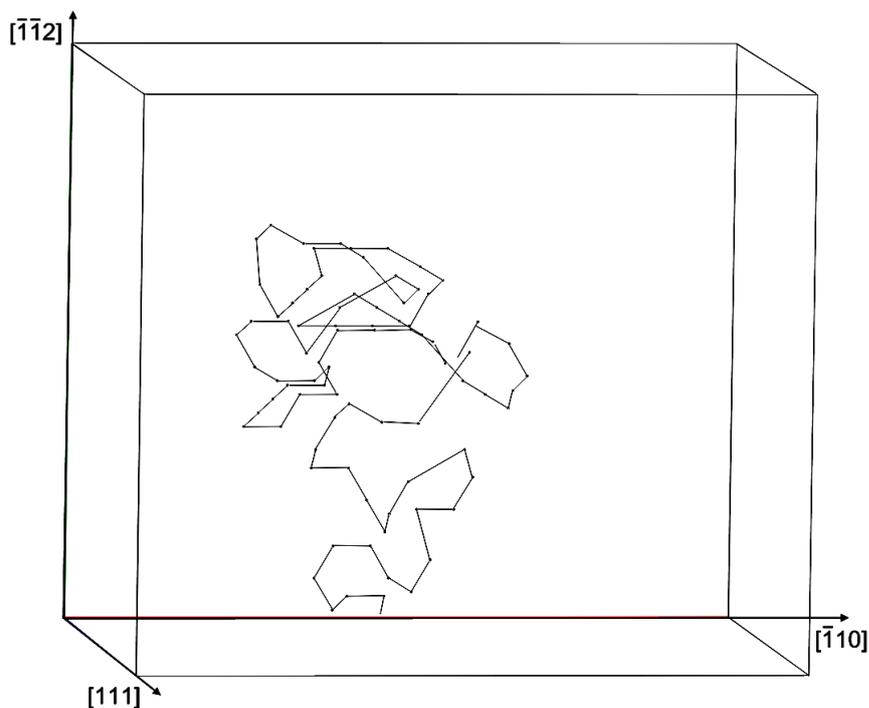


Рисунок 4.15 – Траектории смещений атомов в результате миграции межузельного атома в Ni, содержащем 10% атомов кислорода, при температуре 1700 К в течение 100 пс

Выводы по главе 4

1. Рассчитаны энергии связи примесных атомов с вакансиями, бивакансиями и тетраэдрами дефектов упаковки. Показано, что примесной атом в вакансии не находится в ее центре, а смещается относительно него в направлении типа $\langle 100 \rangle$.

2. Согласно полученным данным, вакансия является «ловушкой» преимущественно для сравнительно больших примесных атомов, в частности, углерода. Для атомов небольшого размера, в частности кислорода, объединение с вакансиями, наоборот, может быть энергетически не выгодно.

3. Рассчитаны изменения энергии активации миграции вакансии при взаимодействии с примесным атомом. Показано, что при положительной энергии связи примесной атом и вакансии при взаимодействии тормозят миграцию друг друга.

4. При исследовании взаимодействия примесных атомов с ТДУ установлено, что энергия связи атомов С, N, O для всех рассмотренных металлов выше с ребром ТДУ (т.е. с частичной дислокацией $1/6\langle 110 \rangle$), чем с вершиной ТДУ.

5. При исследовании механизма миграции собственных межузельных атомов в ГЦК металлах установлено, что миграция межузельного атома осуществляется, как минимум, посредством двух механизмов: смещения с поворотом гантели $\langle 100 \rangle$ и краудионного. При этом для первого механизма характерны ломаные траектории смещений атомов, для второго – прямые вдоль плотноупакованных направлений в кристалле.

6. Рассчитаны энергии связи примесных атомов с собственными межузельными атомами в Ni, Ag и Al. Доказано, что примесные атомы являются эффективными «ловушками» для сравнительно быстро мигрирующих в кристалле межузельных атомов. При взаимодействии межузельного атома и атома примеси межузельный атом принимает гантельную конфигурацию с осью вдоль направления $\langle 100 \rangle$, а примесной атом располагается в ближайшей октаэдрической поре.

7. Рассчитаны значения энергии активации миграции межузельного атома в чистых металлах и металлах, содержащих 10% примесных атомов. Подвижность межузельных атомов существенно снижается из-за наличия примесей в металле. При введении 10% атомов примесей энергия активации межузельных атомов увеличивалась в несколько раз. При этом снижался и вклад краудионного механизма.

V ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИЕЙ

Настоящая глава посвящена молекулярно-динамическому исследованию взаимодействия примесных атомов легких элементов с краевыми дислокациями в ГЦК металлах Ni, Ag и Al. Рассматриваются вопросы, связанные с особенностями моделирования дислокаций в ГЦК кристаллах. Приводятся результаты расчетов энергии связи примесных атомов с дислокациями, энергии активации диффузии примесей вдоль ядер дислокаций. Заключительная часть главы посвящена влиянию примесных атомов на скорость и пороговое напряжение скольжения дислокаций в ГЦК металлах. Результаты данной главы опубликованы в работах [254-256, 257, 258].

5.1 Моделирование движущейся краевой дислокации

Образование, движение и взаимодействие дислокаций друг с другом и другими дефектами являются основными вопросами, поиск ответов на которые необходим для развития представлений о механизмах пластической деформации кристаллических материалов. Многообразие кристаллических систем, систем скольжения и типов дислокаций, а также вариантов взаимодействия дислокаций с другими дефектами порождает сложность и комплексность данного явления. Дислокациям в металлах посвящено много работ, в том числе выполненных с помощью компьютерного моделирования [259–262]. Помимо сложных процессов взаимодействия дислокаций с различными дефектами и их движения в условиях наличия примесей, внимание в них зачастую обращено и на относительно простые вопросы: например, зависимость скорости скольжения дислокации от температуры и скорости деформирования [259, 262]. С ростом скорости деформирования скорость дислокаций, как известно, сначала растет, а затем достигает некоторого предела, который, как правило, меньше скорости звука в данном материале, причем разные авторы приводят различные значения этого

предела в отношении к скорости звука [3, 127, 259, 262]. С ростом температуры, как отмечает большинство исследователей, скорость скольжения дислокаций снижается [3, 259, 262]. В качестве причин этого снижения называют фононное рассеяние, температурную зависимость модуля сдвига и др. Для учета факторов, тормозящих дислокацию, введен специальный коэффициент сопротивления [259, 262], для которого продолжается поиск, как численных значений, так и эмпирических выражений.

В ГЦК кристаллах преимущественной является система скольжения $\{111\}\langle 110\rangle$ [127]. Плоскости $\{111\}$ – наиболее плотноупакованные, в этих же плоскостях образуются дефекты упаковки. Вектор Бюргера полной дислокации в этом случае $1/2\langle 110\rangle$. Однако, такая дислокация, как правило, расщепляется на две частичные дислокации с векторами Бюргера $1/6\langle 112\rangle$, между которыми формируется дефект упаковки.

Для пояснения данного эффекта приведен рисунок 5.1 (а), представленный в работе [127]. Предположим, что плотноупакованный слой на рисунке 5.1 (а) соответствует нижнему краю плоскости скольжения дислокации и что атомы верхнего слоя первоначально занимают положения a . В результате прохождения полной дислокации с вектором Бюргера $1/2$ атом, первоначально занимавший положение a , сместился в положение c . Очевидно, что перемещение атома из положения a сразу в c сопровождается преодолением более высокого энергетического барьера, чем движение сначала до точки b , а затем из b в c (рисунок 5.1 а). Таким образом, второй вариант оказывается энергетически более предпочтительным и, следовательно, более вероятным.

Дефект упаковки формируется между двумя частичными дислокациями (рисунок 5.1 б) и перемещается вместе с перемещением дислокаций. Частичные дислокации, которые скользят в плоскостях $\{111\}$, называются также дислокациями Шокли. Частичные дислокации отталкиваются друг от друга. Их отталкивание компенсируется энергией образующегося дефекта упаковки, поэтому среднее расстояние между парой частичных дислокаций зависит от энергии образования дефекта упаковки в рассматриваемом металле.

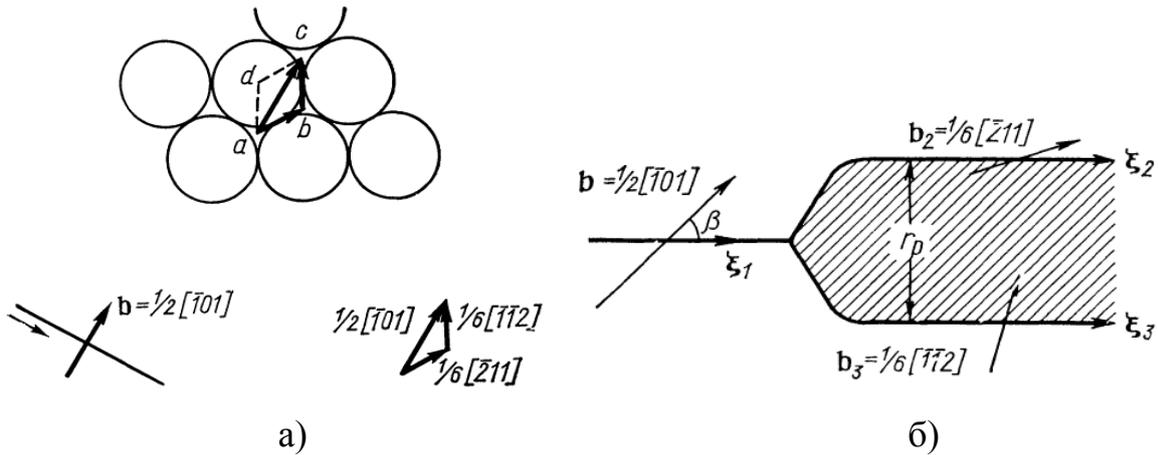


Рисунок 5.1 – Частичные дислокации в ГЦК металлах [128]:

- а) атомы в плоскости (111) и примеры расщепления вектора Бюргерса полной дислокации на два вектора частичных дислокаций;
- б) схема расщепления полной дислокации на частичные дислокации Шокли

Для моделирования движущейся краевой дислокации создавалась расчетная ячейка в форме прямоугольного параллелепипеда, содержащая примерно 60000 атомов, с ориентацией осей: $X - [\bar{1}10]$, $Y - [\bar{1}\bar{1}2]$, $Z - [111]$ (рисунок 5.2). Плоскость XY в данном случае соответствует плоскости скольжения дислокации (111). Для инициации движения дислокации создавался сдвиг от торца расчетного блока. На рисунке изображена схема создания движущейся полной краевой дислокации $\frac{1}{2}[\bar{1}01](111)$. Темно-серые области с левого торца перемещались как единое целое вдоль направлений, показанных на рисунке: верхняя часть торца смещалась вдоль плотноупакованного направления $[\bar{1}01]$, нижняя – вдоль противоположного направления $[10\bar{1}]$. Атомы внутри окрашенной области в процессе компьютерного моделирования смещались только вдоль указанных направлений с варьируемой скоростью сдвига V_τ . Граничные условия с этой стороны, таким образом, были жесткими. Вдоль оси X , т.е. вдоль ядра дислокации, граничные условия задавались периодическими. По другим границам мы использовали специальный тип граничных условий – условно жесткий: все атомы вблизи края расчетной ячейки сверху, снизу и справа на рисунке 5.2 в процессе моделирования имели возможность двигаться только вдоль плоскости

XY, движение вдоль оси Z исключалось. Этого было достаточно для удержания, с одной стороны, заданной прямоугольной формы расчетного блока и, с другой стороны, свободного выхода дислокаций за пределы расчетной ячейки с правого торца.

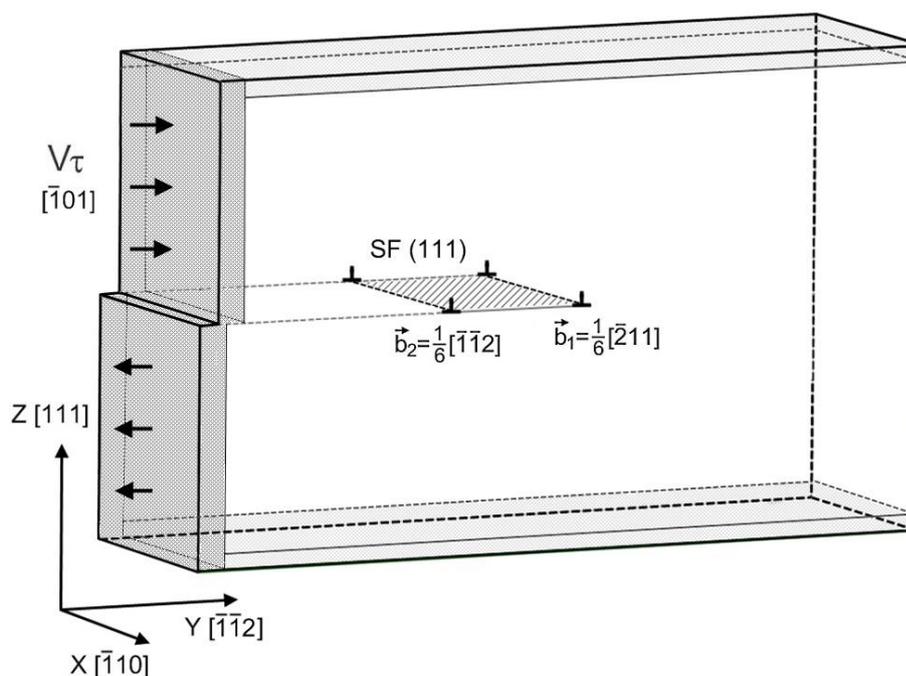


Рисунок 5.2 – Модель движущейся краевой дислокации в ГЦК металле

При проведении исследований с помощью данной модели, верхняя и нижняя часть левого торца (рисунок 5.2) расчетной ячейки смещались относительно друг друга со скоростью сдвига V_τ , которая оставалась постоянной в течение компьютерного эксперимента. В некоторый момент времени сдвиг в левой части расчетной ячейки провоцировал появление дислокации. Полная дислокация появлялась сразу в виде расщепленной на пару частичных дислокаций Шокли, разделенных дефектом упаковки в плоскости (111). Реакция расщепления имела вид: $\frac{1}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}11] + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$. Расстояние между частичными дислокациями определяется, как известно, энергией дефекта упаковки. В настоящей работе оно составляло несколько нанометров (в зависимости от скорости сдвига), что согласуется с результатами моделирования других авторов, например [259 – 261].

С ростом скорости сдвига V_τ , как известно, средняя скорость дислокации увеличивается. Но это происходит до определенного предела, зависящего от скорости звука в металле [3, 127, 259, 262]. На рисунке 5.3 приведены зависимости средней скорости краевой дислокации в Ni и Ag от скорости сдвига V_τ при температуре 50 К. Скорость дислокации в модели I не была постоянной в течение ее движения в расчетной ячейке: сначала, при появлении, она «выстреливала» со стороны левого торца на рисунке 5.2. Затем скорость ее замедлялась, достигая минимума на расстоянии 3 – 4 нм от места инициации, после чего, по мере продолжения сдвига со стороны левого торца, скорость ее скольжения постепенно увеличивалась до тех пор, пока она не покидала расчетную ячейку с правой стороны. На рисунке 5.3 приведены зависимости средней скорости, измеренной между двумя «реперными точками» внутри расчетной ячейки, расстояние между которыми составляло 12 нм.

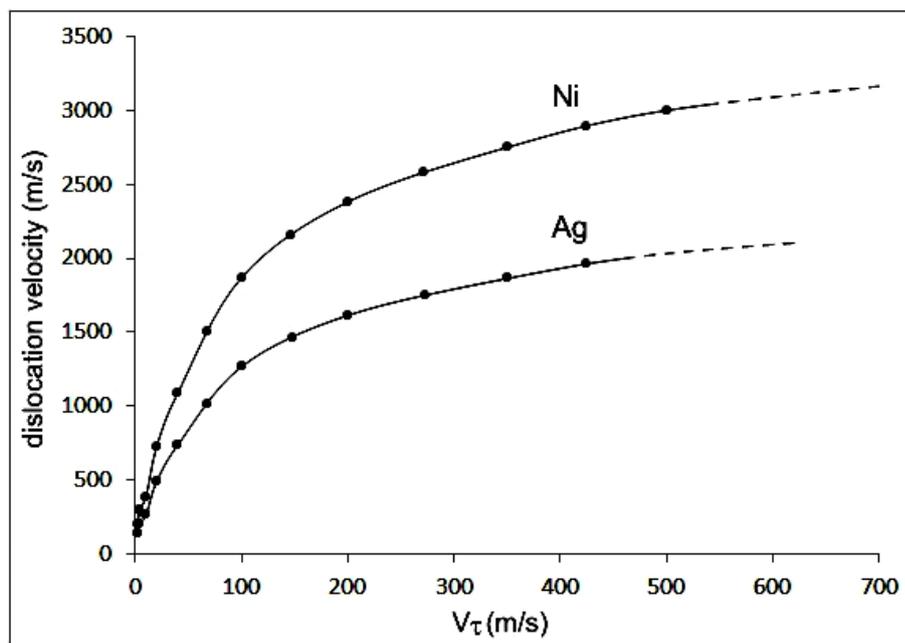


Рисунок 5.3 – Зависимость средней скорости краевой дислокации от скорости сдвига в Ni и Ag при температуре 50 К

Как видно из рисунка 5.3 сначала, примерно до $V_\tau=100$ м/с, скорость дислокации с ростом скорости сдвига растет почти линейно, но при приближении скорости дислокации к своему пределу, график становится все более горизонтальным.

На рисунке 5.3 при скорости сдвига выше примерно 500 м/с зависимости изображены пунктирной линией. Это обусловлено тем, что при таких скоростях, всего лишь в несколько раз меньших скорости звука в металле, деформирование на атомном уровне часто сопровождалось дополнительным дефектообразованием, а при скоростях выше 700 м/с даже разрушением кристаллической структуры и аморфизацией.

5.2 Моделирование неподвижной краевой дислокации

Рассмотренная в предыдущем параграфе модель движущейся дислокации имеет недостаток, связанный с наличием избыточных напряжений, сопровождающих инициацию пластического сдвига и образование дислокации в левой части расчетной ячейки. Одной из задач исследования являлось определение энергетических характеристик взаимодействия примесных атомов с дислокациями. Использование вышеописанной модели в этом случае проблематично. Поэтому нами была создана молекулярно-динамическая модель неподвижной дислокации. Для этого также использовался расчетный блок, имеющий форму вытянутого параллелепипеда (рисунок 5.4). Плоскость скольжения дислокаций располагалась посередине блока и совпадала с плоскостью XY. Граничные условия вдоль осей X и Y задавались периодическими. Сверху и снизу расчетного блока вдоль оси Z приграничные атомы были жестко зафиксированы (жесткие граничные условия) – на рисунок 5.4 области с зафиксированными атомами выделены серым цветом. Такая комбинация граничных условий чаще всего используется при моделировании одиночных дислокаций методом молекулярной динамики [263, 264].

Плоскость XY в модели, то есть плоскость скольжения, соответствовала плоскости (111). Дислокация вводилась путем сжатия верхней части расчетного блока (1 на рисунке 5.4) и растяжения нижней (2 на рисунке 5.4) вдоль оси Y на одинаковую величину – на одно межатомное расстояние. Размер расчетного блока вдоль оси Y подбирался достаточно большим, чтобы деформация верхней и

нижней частей блока не вызывали появление избыточных внутренних напряжений при последующем моделировании.

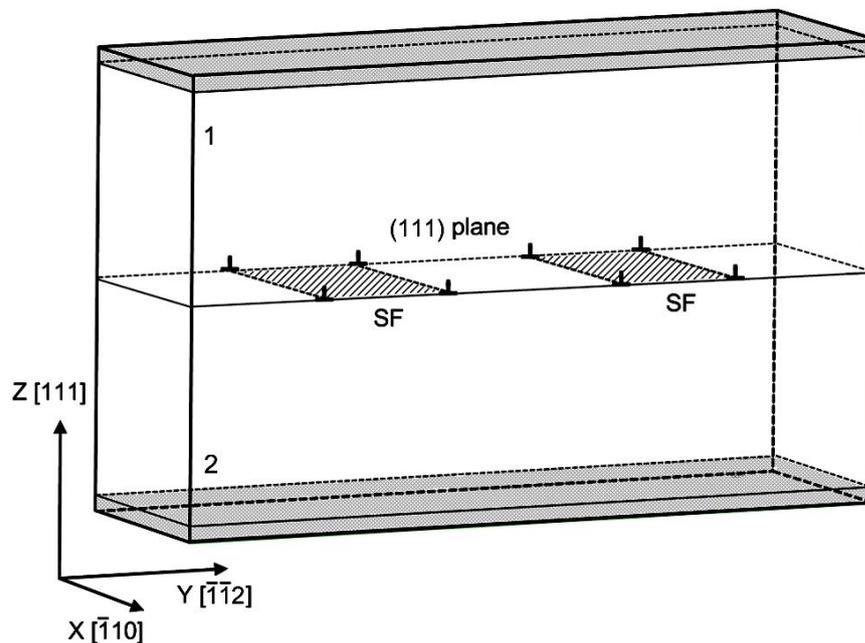


Рисунок 5.4 – Моделирование краевой дислокации (SF – дефект упаковки)

Следует обратить внимание на одну важную особенность дислокаций в ГЦК кристаллах. Дело в том, что введение только одной полной дислокации с вектором Бюргера $1/2\langle 110 \rangle$ недостаточно для сохранения сплошности кристалла по обе стороны от плоскости скольжения. Действительно, если ввести в расчетный блок только одну полную дислокацию $1/2\langle 110 \rangle$, что соответствует деформированию одной части блока относительно другой на одно межатомное расстояние вдоль оси Y , то есть на $a \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8}}$ (рисунок 5.5), это будет равносильно удалению (или добавлению) одной атомной полуплоскости вдоль оси X (как, например, выделенная контуром на рисунке 5.5). В этом случае симметрия кристалла, как видно из рисунка 5.5, вдоль оси Y будет нарушена, что спровоцирует создание дополнительного дефекта упаковки в плоскости, отличной от плоскости XY , и приведет к образованию вершинной дислокации, обладающей гораздо меньшей подвижностью по сравнению с частичной дислокацией.

Таким образом, действительно «полной» дислокацией в ГЦК кристаллической решетке, которая до и после своего движения «оставляет»

идеальный кристалл, является комплекс из двух пар частичных дислокаций, как тот, который изображен на рисунок 5.4. Все четыре частичные дислокации располагаются в одной и той же плоскости скольжения $\{111\}$. Между парами частичных дислокаций, в плоскости скольжения, имеется дефект упаковки, который перемещается вместе с дислокациями. Такая система дислокаций является очень подвижной.

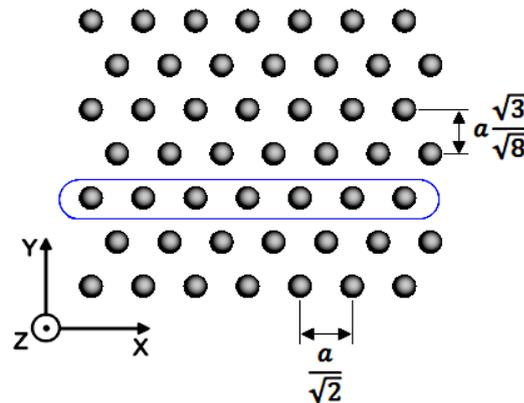


Рисунок 5.5 – Плоскость XY (111) с указанием межатомных расстояний

После создания стартовой структуры расчетного блока проводилась релаксация с последующим охлаждением. На рисунке 5.6 изображен пример полученной в модели системы из двух пар частичных дислокаций в Al. Изображение получено с помощью визуализатора средних расстояний между ближайшими атомами. В данном случае атомы закрашиваются в разные оттенки серого цвета в зависимости от среднего расстояния до ближайших соседей. Чем больше свободного объема вблизи атома, тем в более темный цвет он окрашен. На рисунке 5.6 хорошо видно дефекты упаковки между парами частичных дислокаций.

Вершинные дислокации, о которых уже упоминалось выше, хотя и являются значительно менее подвижными, чем вышеописанный комплекс из двух пар частичных дислокаций, также играют важную роль в ГЦК кристаллах.

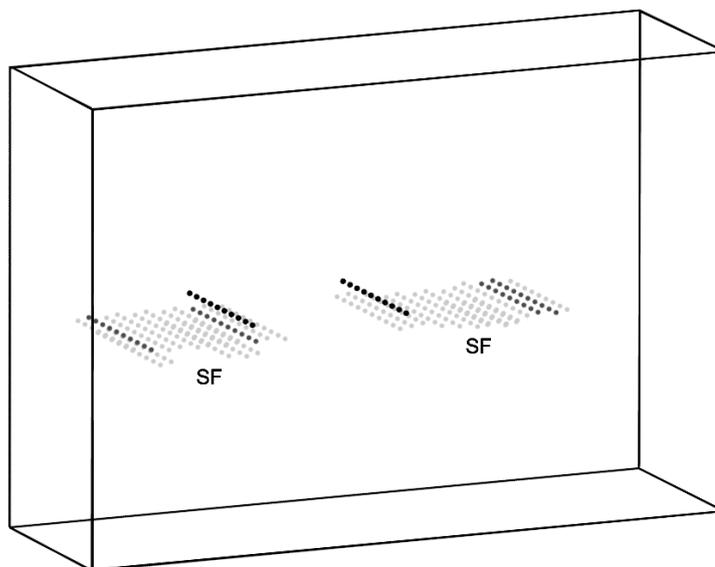


Рисунок 5.6 – После релаксации в Al (изображения получены с помощью визуализатора среднего расстояния между соседними атомами)

Согласно [127] вершинные дислокации представляют собой частичные дислокации, которые образуются при расщеплении дислокации, сопровождающимся переходом одной из частичных дислокаций в другую плоскость скольжения или взаимодействием ее с дислокацией, лежащей в другой плоскости скольжения.

Примером вершинной дислокации служит ребро тетраэдра дефектов упаковки (п. 4.2 и рисунок 4.8) – в этом случае в ядре дислокации обрываются сразу две полуплоскости, расположенные друг относительно друга под углом 60° , из-за чего они также могут называться парными дислокациями.

Другим примером служат геометрически необходимые краевые дислокации на границах зерен наклонного типа – зернограничные дислокации (рисунок 5.7 а). Вершинные (или парные) дислокации также формируются на полукогерентных границах раздела двух металлов с ГЦК кристаллической решеткой (рисунок 5.7 б) – в этом случае они называются дислокациями несоответствия (поскольку возникают вследствие несоответствия параметров решеток контактирующих металлов).

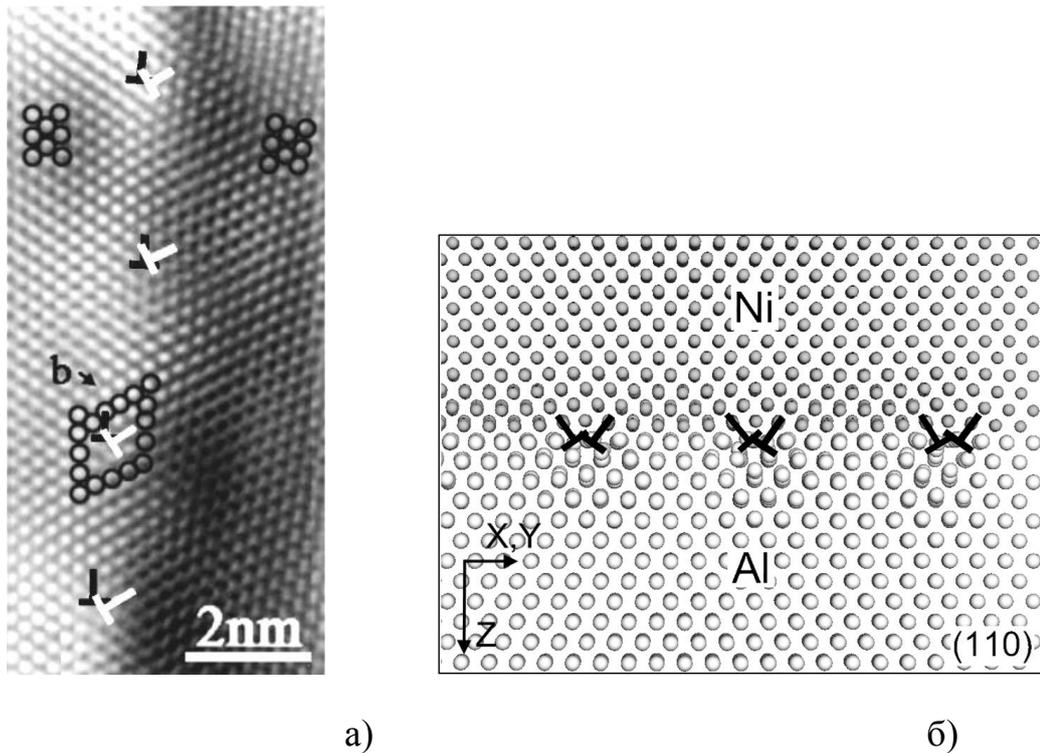


Рисунок 5.7 – Вершинные (или парные) краевые дислокации [265, 266]:
 а) зернограничные дислокации на малоугловых границах зерен наклона;
 б) дислокации несоответствия на межфазной границе Ni-Al

Многие процессы, связанные с деформацией и диффузией вблизи межфазных и малоугловых межзеренных границ, как было показано в [56, 155, 266], в значительной степени обуславливаются описанными выше вершинными (или парными) дислокациями, являющимися геометрически необходимыми для данных границ.

В молекулярно-динамической модели вершинные, или, так называемые 60° -градусные [265, 267], дислокации можно создать двумя способами. Первый уже был описан выше – путем сжатия одной части расчетного блока и растяжения другой на расстояние, соответствующее введению только одной полной дислокации (рисунок 5.8 а). Второй способ несколько грубее – в этом случае удаляется атомная полуплоскость вдоль оси X, как на рисунке 5.8 б.

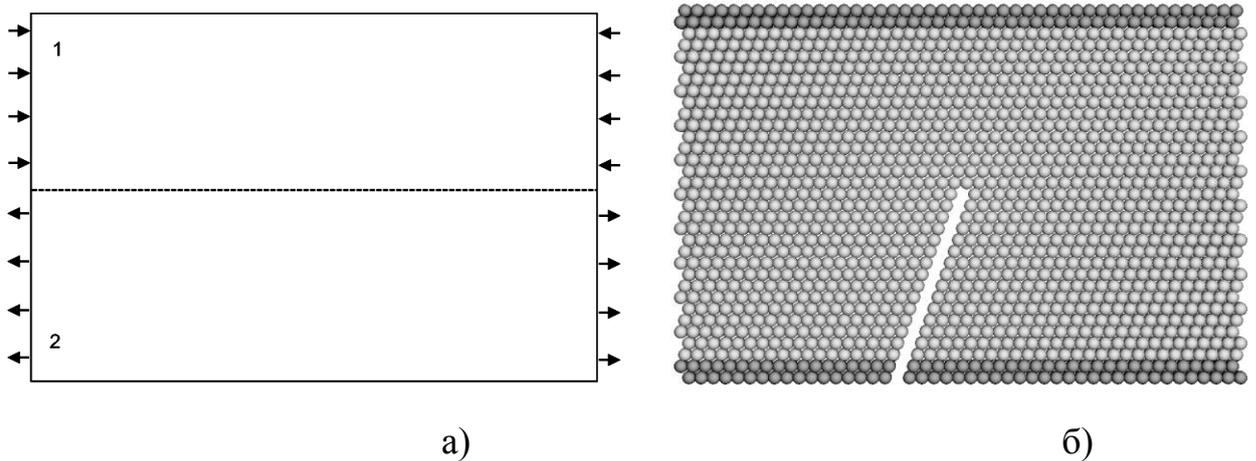


Рисунок 5.8 – Два способа создания вершинной дислокации в модели

В течение структурной релаксации в расчетном блоке формируются два дефекта упаковки, ограниченные частичными дислокациями, и расположенные в параллельных плоскостях, угол между которыми равен 120° (рисунок 5.9). На линии пересечения дефектов упаковки образуется вершинная дислокация, представляющая собой объединенную пару частичных дислокаций, расположенных в разных плоскостях скольжения, угол между которыми составляет 60° .

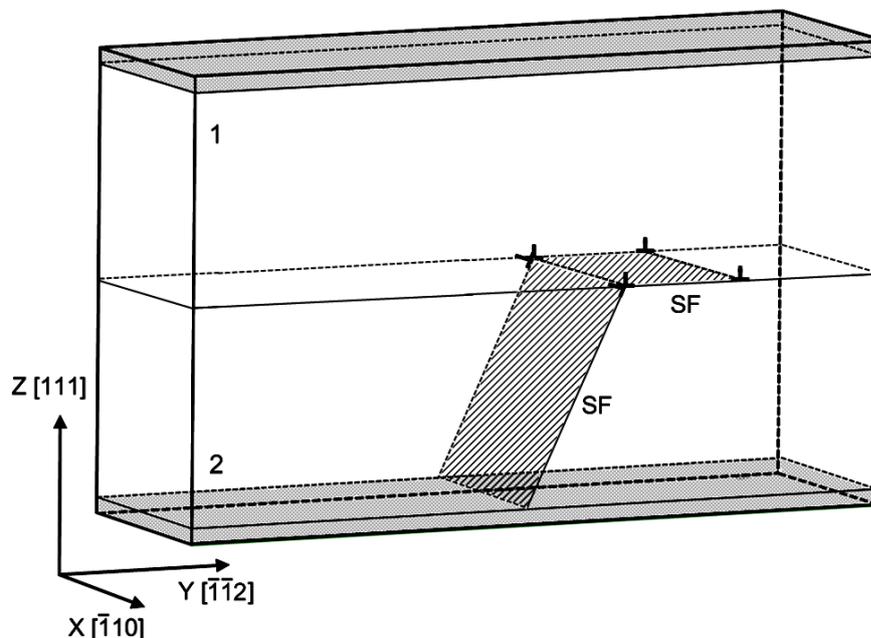


Рисунок 5.9 – Создание вершинной дислокации в модели
(SF – дефект упаковки)

В процессах диффузии и деформации с участием границ раздела, межзеренных и межфазных, как было отмечено в работах [56, 155, 268], важную роль играют не только дислокации сами по себе, но и пороги (ступеньки) на них. Как отмечалось в [56, 155], зернограничные краевые дислокации и дислокации несоответствия отличаются от обычных внутризеренных дислокаций не только тем, что они, как правило, вершинные (или парные), но и тем, что часто содержат высокую плотность порогов (ступенек [128]) (рисунок 5.10 а). В [56, 155, 268] было показано, что диффузия и пластическая деформация зачастую инициируется на этих порогах (рисунок 5.10 б).

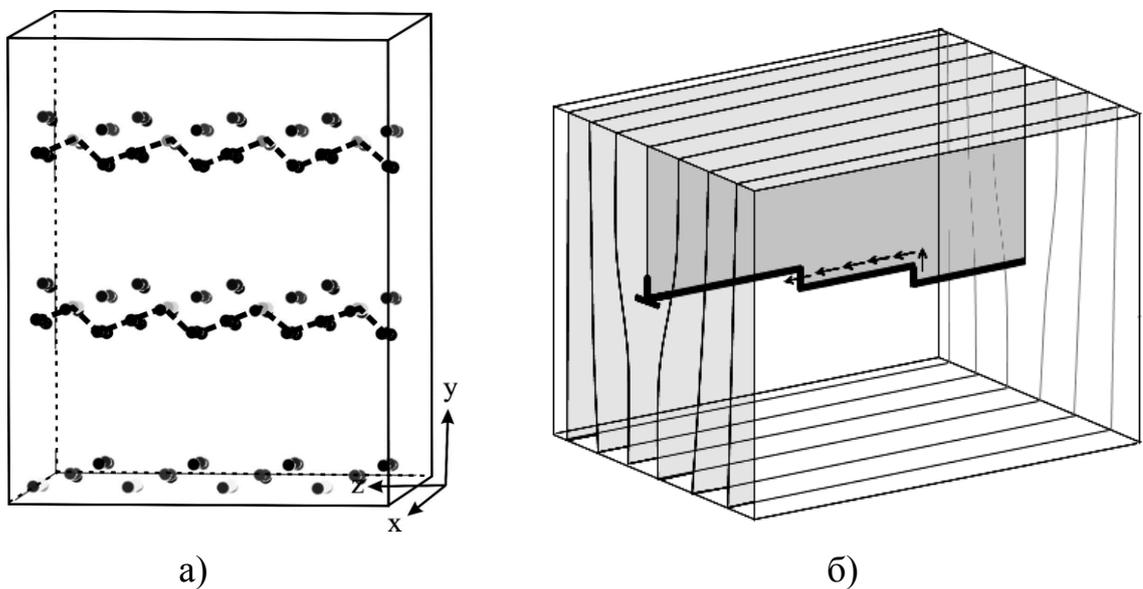


Рисунок 5.10 – Пороги (или ступеньки) на краевой дислокации [56, 269]:

а) пороги на зернограничных дислокациях в границах наклона с осью разориентировки $\langle 111 \rangle$ (использован визуализатор распределения потенциальной энергии); б) образование цепочек смещенных атомов при самодиффузии от одного порога к другому

Пороги на вершинных дислокациях в настоящей работе создавались путем создания моноатомных ступенек на краю атомной полуплоскости, получающейся в результате удаления второй ее части, как на рисунке 5.8 (б). После этого проводилась структурная релаксация с последующим охлаждением.

5.3 Энергия связи примесного атома с краевой дислокацией

Примесные атомы углерода, азота и кислорода, даже при небольших концентрациях, существенно влияют на механические свойства металлов, что в первую очередь обусловлено их взаимодействием с дислокациями. Из-за положительной энергии связи с дислокациями, примесные атомы имеют тенденцию закрепляться, сегрегироваться, на дислокациях, образуя, так называемую, атмосферу Коттрелла [1, 79, 263, 270]. В некоторых случаях, в результате диффузии вблизи дислокации может скопиться сравнительно много примесных атомов, как, например, на рисунке 5.11, который был получен в [263] в результате моделирования сегрегации атомов углерода на винтовой дислокации в железе при температуре 300 К методом Монте Карло.

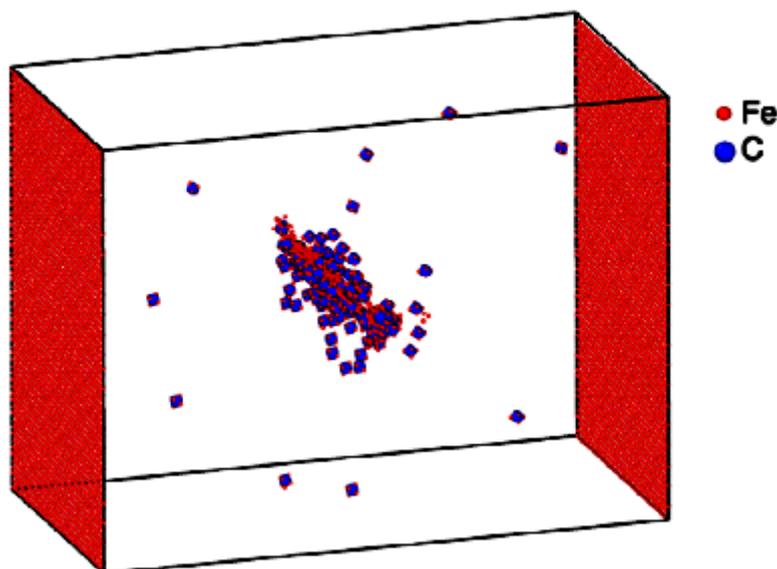


Рисунок 5.11 – Скопление примесных атомов углерода вблизи дислокации в ОЦК Fe, полученное путем моделирования методом Монте Карло при температуре 300 в работе [263]

Образование подобных атмосфер Коттрелла приводит к существенному повышению барьера Пайерлса-Набарро, то есть сопротивлению решетки скольжению дислокации. Возрастает энергия (работа), которую необходимо затратить на сдвиг с места дислокации и освобождение ее от атмосферы

Коттрелла. Подобный эффект ведет к повышению прочности и хрупкости металла, к потере пластичности. Кроме того, формирование атмосфер Коттрелла является причиной старения металлических изделий, содержащих примеси легких элементов, в основном сталей, находящихся в условиях продолжительной статической деформации [270].

На тенденцию к образованию атмосфер Коттрелла влияют несколько факторов, основными из которых являются энергия связи примесного атома с дислокацией, энергия активации диффузии примесного атома в решетке металла и концентрация и эффективность других «ловушек» для примесных атомов (их иногда вводят специально, чтобы предотвратить старение; ими, например, могут служить примесные атомы других элементов: Mn, Cr и др. [270]).

Энергия связи примесного атома с дислокацией в настоящей работе рассчитывалась, как и для точечных дефектов (формула 4.1), как разность потенциальной энергии расчетного блока, содержащего дислокацию и атом примеси в октаэдрической поре на таком расстоянии друг от друга, которое исключает взаимодействие дислокации и примесного атома, и потенциальной энергии расчетного блока, содержащего атом примеси в ядре дислокации. В обоих случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась релаксация структуры, после которой расчетный блок охлаждался до 0 К. Позиция примесного атома в ядре дислокации подбиралась такой, при которой энергия связи получалась наибольшей, то есть выбиралась энергетически наиболее выгодная позиция примеси в дислокации.

В работе были рассчитаны энергии связи примесных атомов с частичной дислокацией, вершинной дислокацией, а также с порогом (ступенькой) на вершинной дислокации. Полученные данные приведены в таблице 5.1.

Примером вершинной дислокации, как говорилось выше в п. 5.1, служит ребро тетраэдра дефектов упаковки. В связи с этим энергии связи с вершинной дислокацией были получены те же, что и с ребром ТДУ (таблица 4.4).

Таблица 5.1 – Энергия связи примесного атома с краевой дислокацией (эВ)

	Ni				Ag			Al			Pd
	С	N	O	H	С	N	O	С	N	O	H
Частичная дислокация	0,08	0,09	0,11	0,02	0,05	0,07	0,09	0,26	0,34	0,43	0,04
Вершинная дислокация (ребро ТДУ)	0,77	0,72	0,62	0,12	0,30	0,25	0,22	1,14	0,88	0,44	0,15
Порог на вершинной дислокации	0,87	0,80	0,62	0,19	0,24	0,18	0,12	0,72	0,39	0,28	0,23

Согласно полученным данным, частичные дислокации, по сравнению с вершинными, обладают слабым взаимодействием с примесными атомами. Причем, как оказалось, частичные дислокации сильнее притягивают атомы кислорода, тогда как вершинные, наоборот, – атомы углерода.

Значения энергии связи, найденные для вершинных дислокаций, близки к тем, которые обычно получают при исследовании, например, взаимодействия углерода с дислокациями в железе: 0,4 – 0,7 эВ [263, 271]. В [78] для энергии связи атомов кислорода с дислокациями в цирконии (ГПУ решетка) было получено значение 0,5 эВ.

Порог на вершинной дислокации неоднозначно влияет на энергию связи (последняя строка таблицы): для Ni она выше, чем для «чистой» вершинной дислокации, но для Ag и Al – наоборот, ниже. Ni отличается от Ag и Al тем, что он имеет меньший параметр решетки, тогда как в Ag и Al межатомные расстояния примерно одинаковы.

По мере уменьшения размера примесного атома уменьшается, как правило, и энергия его связи с вершинной дислокацией. Сильнее это проявляется для Al, для которого потенциалы взаимодействия атомов металла и примеси более глубокие по сравнению с потенциалами для Ni и Ag (рисунок 2.4). Кроме того, следует заметить, что в случае Al работает преимущественно размерный эффект, то есть на энергию связи в основном влияет размер примесного атома, поскольку

потенциалы взаимодействия атомов Al с C, N, O имеют приблизительно равную глубину (рисунок 2.4).

Для водорода были получены следующие значения энергии связи водорода с ядром вершинной дислокации: 0,15 эВ для Pd и 0,12 эВ для Ni. Полученные величины хорошо согласуются с данными других авторов: 0,19 – 0,22 эВ [133] и 0,3 эВ [272] для Pd; 0,09 – 0,15 эВ [130] и 0,1 эВ [139] для Ni. Энергия связи атома водорода с порогом на дислокации оказалась выше, чем с неискривленным ядром: 0,23 эВ для Pd и 0,19 эВ для Ni. Таким образом, краевая дислокация может выступать в роли дефекта-ловушки для водорода, однако менее эффективной, чем вакансия (таблица 4.1).

5.4 Диффузия примесных атомов вдоль ядра краевой дислокации

Диффузия вдоль ядер дислокаций имеет в литературе специальный термин – трубчатая диффузия [222, 278]. Действительно, прямое ядро дислокации, можно представить в виде трубки, вдоль которой могут перемещаться атомы небольшого размера. В частности в работах [271, 273 – 276], отмечено, что диффузия примесных атомов вдоль дислокаций протекает существенно интенсивнее, чем в чистом кристалле. В [271] приводится сравнение энергий активации диффузии атомов углерода в кристаллической решетке цементита и вдоль ядра дислокации: 1,6 – 1,9 эВ и 0,64 эВ соответственно, энергия миграции вдоль дислокации почти в три раза меньше, чем в кристалле. В случае диффузии примесных атомов по малоугловым границам зерен ускоренная диффузия вдоль дислокаций приводит, например, к известному эффекту анизотропии зернограницной диффузии [277, 278].

5.4.1 Энергия миграции примесных атомов вдоль частичной дислокации

Энергия активации миграции примесного атома вдоль частичной дислокации определялась в настоящей работе с помощью статического метода. На

первом этапе примесной атом вводился в ядро частичной дислокации, после чего проводилась структурная релаксация. Затем примесной атом последовательно смещался на небольшое расстояние вдоль ядра дислокации (вдоль оси X на рисунке 5.12). Для каждой позиции примесного атома проводилась релаксация структуры, в течение которой смещенный примесной атом оставался неподвижным, и рассчитывалась энергия расчетного блока. Энергия миграции определялась по высоте энергетического барьера на пути миграции примесного атома. Полученные значения приведены в таблице 5.2. Для сравнения, в таблице 5.2 приведены также значения энергии миграции примесных атомов в идеальной кристаллической решетке.

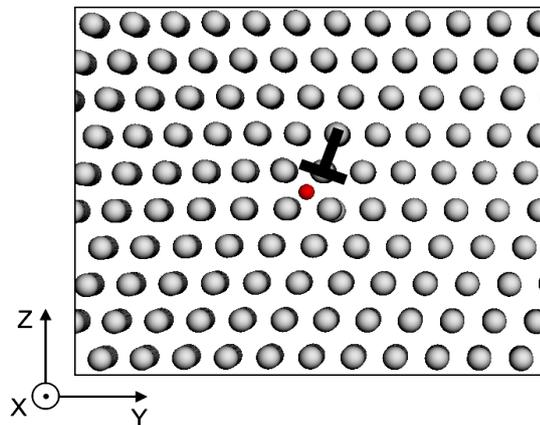


Рисунок 5.12 – К методу определения энергии миграции примесного атома вдоль ядра дислокации

Таблица 5.2 – Энергия миграции примесного атома вдоль ядра частичной дислокации (эВ)

Ni				Ag			Al			Pd
C	N	O	H	C	N	O	C	N	O	H
0,21	0,26	0,27	0,15	0,32	0,38	0,42	0,38	0,39	0,44	0,12
Энергия миграции примесного атома в идеальной решетке (эВ)										
1,57	1,86	2,04	0,34	1,43	1,64	1,87	1,34	1,51	1,76	0,23

Как видно из полученных данных, энергия миграции примесных атомов значительно ниже энергии миграции в чистом кристалле, что согласуется с

результатами других исследователей [271, 273 – 276]. Следует также отметить, что она приблизительно одинакова для всех металлов и примесных атомов, немного повышаясь от углерода к кислороду и от никеля к алюминию.

Сравнительно невысокие значения энергии миграции примесей вдоль дислокаций должны приводить к заметной в молекулярно-динамических экспериментах диффузии. Действительно, в течение даже непродолжительных компьютерных экспериментов введенные примесные атомы интенсивно мигрировали вдоль ядра дислокации. Причем траектории миграции примесных атомов выглядели как прямые линии вдоль дислокации, как, например, на рисунке 5.13, где изображена траектория миграции атома углерода в Ni при температуре 1700 К в течение 50 пс, изначально введенного в ядро дислокации.

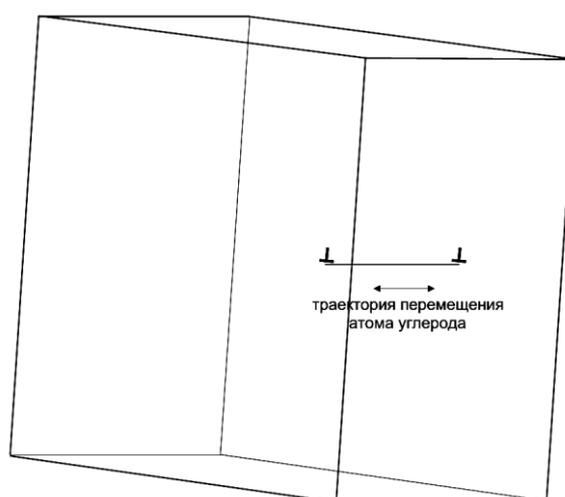


Рисунок 5.13 – Прямолинейное перемещение примесного атома углерода в Ni при температуре 1700 К в течение 50 пс, изначально введенного в ядро дислокации

В работах [56, 155] говорится о важной роли порогов на дислокациях в процессах самодиффузии или гетеродиффузии атомов, имеющих сравнительно близкий размер. В этом случае они как бы являются слабым местом, от которого начинаются и заканчиваются цепочки смещений атомов в процессе диффузии [56, 155]. Однако в случае диффузии примесных атомов, имеющих размер существенно меньший по сравнению с размером атомов металла, пороги на

дислокациях, очевидно, выступают уже в качестве стопоров, тормозящих диффузию. Поэтому повышение их плотности вдоль дислокации должно приводить к замедлению диффузии примесных атомов вдоль дислокации. Диффузия вблизи порогов на дислокациях рассматривалась в настоящей работе только при моделировании диффузии атомов водорода в Pd и Ni.

5.4.2 Диффузия атомов водорода вдоль дислокации в Pd и Ni

Для исследования процессов диффузии атомов водорода вдоль дислокации в Ni и Pd в модель вводилась дислокация посредством удаления атомной полуплоскости (111) с дальнейшей структурной релаксацией. Объектом исследования служила дислокация с неискривленным ядром и содержащая порог дислокации, при этом в зависимости от рассчитываемых энергетических характеристик атом водорода вводился либо в область ядра дислокации, либо вдали от него. После введения атома водорода осуществлялась дополнительная релаксация.

При исследовании особенностей процесса диффузии водорода вблизи дислокации температура в модели при компьютерном эксперименте поддерживалась постоянной. Анализ миграции атома водорода проводили с использованием визуализатора траектории его движения.

Известно, что дефекты-ловушки, в частности вакансии, оказывают существенное влияние на подвижность атомов водорода [87, 118, 124]. Вакансии задерживают водород, накапливают его и снижая диффузионную подвижность последнего. Логично ожидать аналогичный эффект от присутствия дислокаций.

В рамках проведенного молекулярно-динамического эксперимента установлено влияние дислокации на подвижность и механизм миграции водорода. Механизм диффузии исследовался посредством визуализации траектории атома водорода (рисунки 5.14 и 5.15). Атом водорода, попадая в процессе миграции по решетке металла в область ядра дислокации, часто задерживался в ней, как показано на рисунке 5.14. По сравнению с более крупными примесями, водород относительно легко мигрирует в кристаллической решетке металла. На рисунках

5.14 (а) и (б) в проекции на плоскость YZ показаны траектория миграции водорода в Pd, содержащем неискривленную краевую дислокацию и в области порога на дислокации в Ni соответственно. Из рисунков видно, что водород стремится занять положение в области ядра дислокации, вблизи порога это еще более выражено.

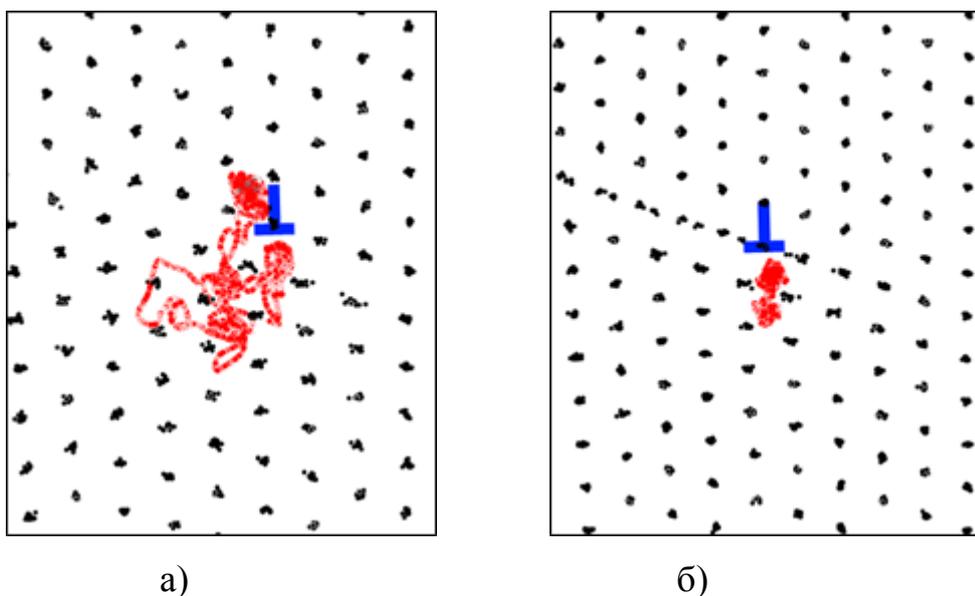


Рисунок 5.14 – Траектории миграции атома водорода в проекции на плоскость YZ при температуре 400 К в течение 30 пс: а) в Pd, содержащем неискривленную краевую дислокацию; б) в Ni, содержащем дислокацию с порогом

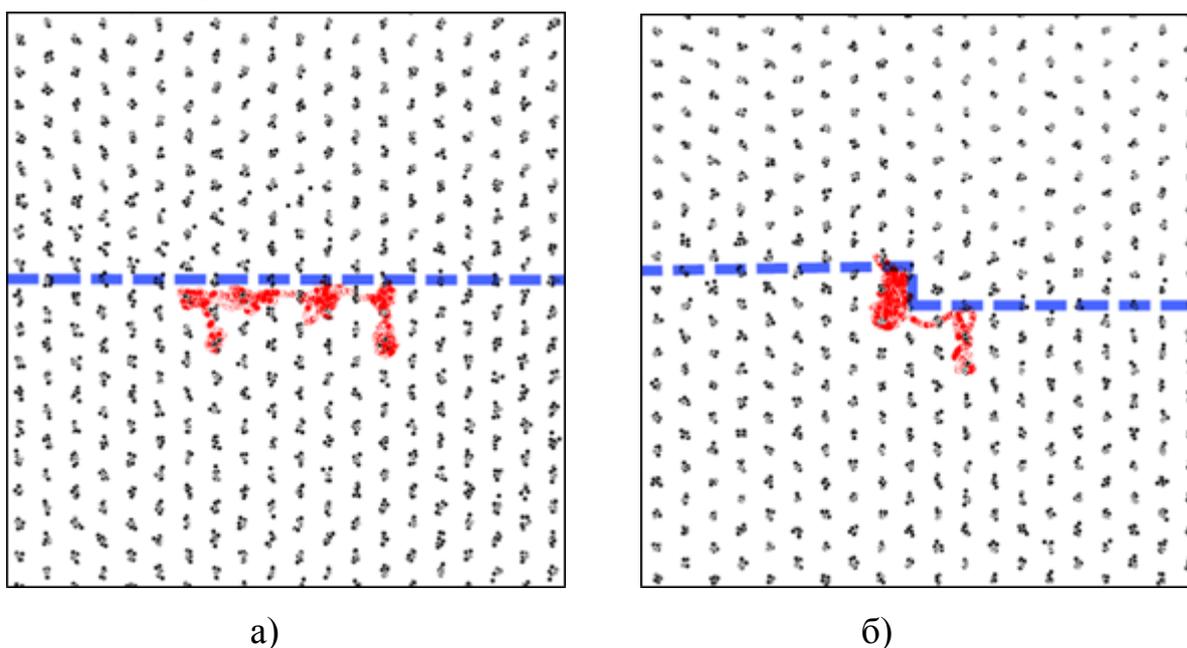


Рисунок 5.15 – Траектории миграции атома водорода в проекции на плоскость XY при температуре 400 К в течение 30 пс: а) в Ni, содержащем неискривленную краевую дислокацию; б) в Ni, содержащем дислокацию с порогом

Находясь в ядре дислокации, атом водорода диффундирует в основном вдоль ядра (рисунок 5.15 а). В случае наличия на дислокации порога водород задерживается в его области (рисунок 5.15 б), что приводит к уменьшению его подвижности.

Энергия активации диффузии водорода вдоль ядра краевой дислокации фактически в два раза меньше, чем энергия активации диффузии в чистом кристалле и составляет 0,12 в Pd и 0,15 эВ в Ni соответственно (таблица 5.2). В работе [131] экспериментальным путем получено значение 0,13 эВ для энергии активации диффузии водорода вдоль ядра краевой дислокации в железе, что хорошо согласуется с количественными данными представленными в таблице 5.2.

5.5 Скольжение краевой дислокации в условиях наличия примесных атомов

Торможение дислокаций примесными атомами легких элементов происходит не только вследствие образования атмосфер Коттрелла и Сузуки. Примесные атомы сами по себе являются эффективными стопорами для движущихся дислокаций, что было подтверждено многочисленными исследованиями, как экспериментальными, так и выполненными с помощью компьютерного моделирования [273, 274 – 276, 279 – 281]. Вследствие взаимодействия с дислокацией примесные атомы повышают барьер Пайерлса-Набарро, то есть повышают энергетический барьер, который необходимо преодолеть дислокации, чтобы сдвинуться с места, и уменьшают скорость движения дислокации.

В работе [279], например, методом молекулярной динамики было проведено исследование влияния величины касательного напряжения и концентрации примесных атомов индия в нитриде галлия на скорость скольжения краевой дислокации. Было, в частности, получено, что скорость скольжения дислокации снижается пропорционально концентрации примеси.

На рисунке 5.16 изображена модель комплекса из двух пар частичных дислокаций, расположенных в одной плоскости скольжения (111). Сдвиг инициировался в молекулярно-динамической модели путем приложения сил к атомам в верхней серой области на рисунке 5.16 в направлении $[10\bar{1}]$, то есть вдоль плоскости XY. Область, окрашенная в серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента перемещалась как одно целое. Перемещение остальных атомов в расчетном блоке никак не ограничивалось, оно описывалось классическими уравнениями движения Ньютона.

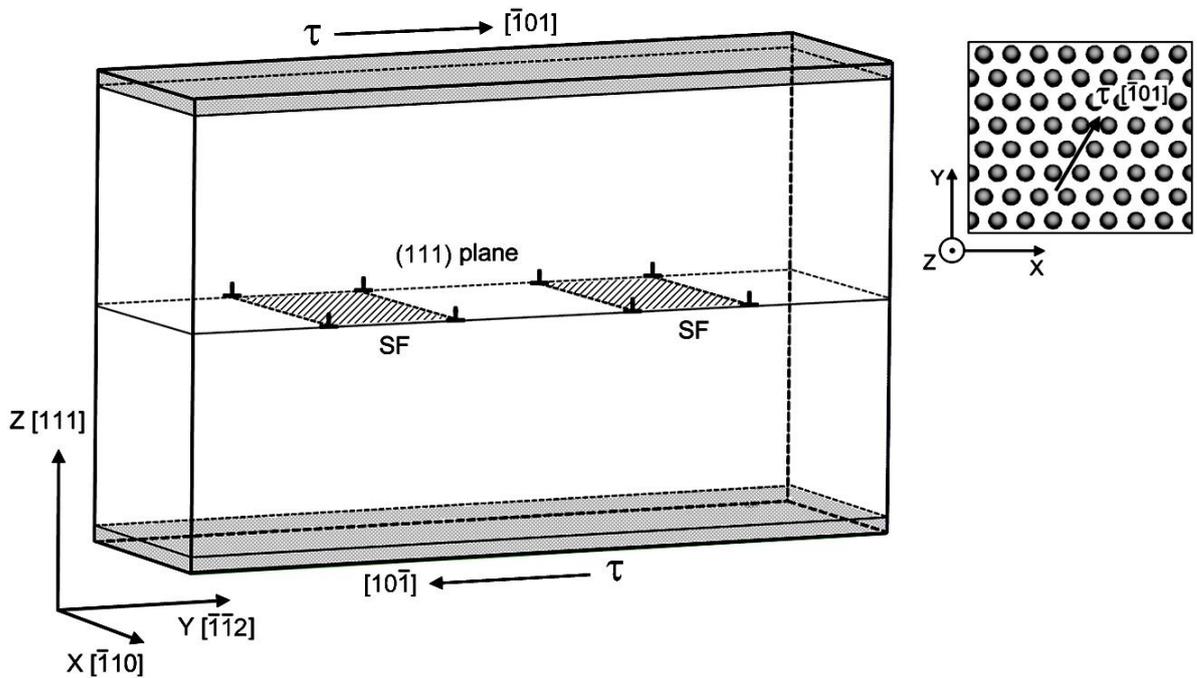


Рисунок 5.16 – Модель скольжения системы из двух пар частичных дислокаций

Рассматриваемая система из двух пар частичных дислокаций является очень подвижной. Перемещение дислокаций происходит даже при небольших температурно-силовых воздействиях. На рисунке 5.17 с помощью визуализатора средних расстояний между ближайшими атомами показаны положения частичных дислокаций в Ag после первичной релаксации в начале эксперимента (рисунок 5.17 а) и при сдвиге верхней части расчетного блока на расстояние 2 и 3 Å (рисунок 5.17 а, б). Из приведенных рисунков видно, что смещение дислокаций не

характерны только для сравнительно небольших напряжений. На рисунок 5.18 (б) имеется изгиб и два участка с разными скоростями сдвига. Подобные изгибы иногда возникали при моделировании сдвига кристаллов, содержащих небольшую концентрацию примесных атомов (в данном случае 1% атомов кислорода в Ni). Для чистых металлов и при больших концентрациях примесей они не наблюдались. Подобные изгибы были вызваны диффузией примесных атомов, например, в направлении из плоскости скольжения дислокации вглубь кристалла, что оказывало заметное влияние на общую скорость скольжения одной части кристалла относительно другой.

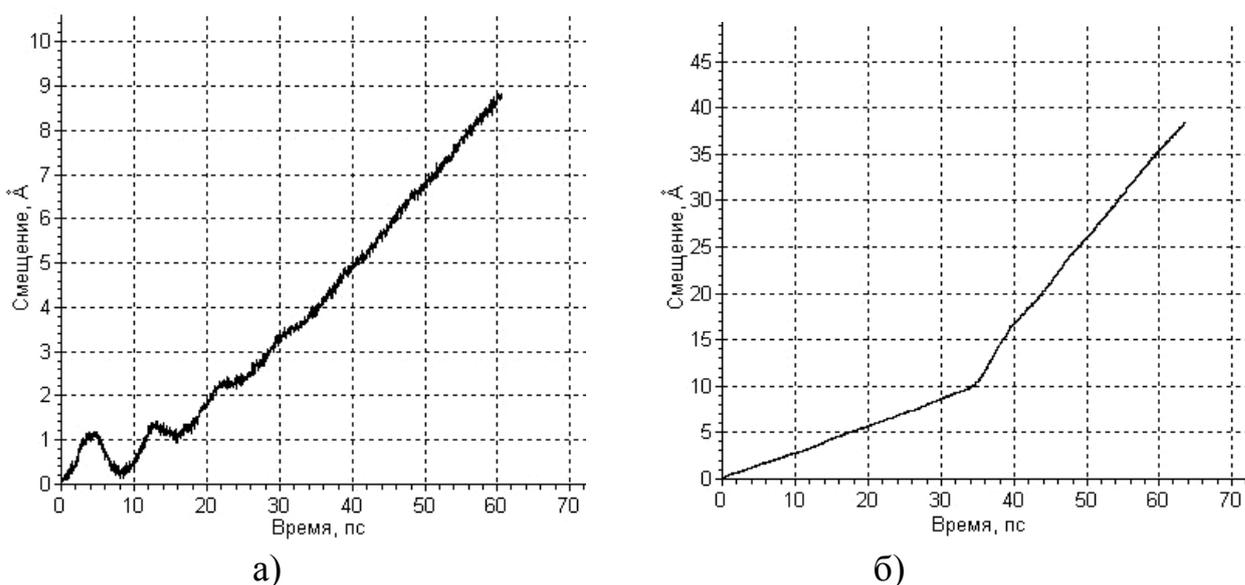


Рисунок 5.18 – Примеры графиков зависимости смещения верхней жестко закрепленной части расчетного блока от времени компьютерного эксперимента:

- а) в чистом Ni при напряжении 20 МПа при температуре 300 К;
- б) в Ni, содержащем 1% атомов кислорода, при напряжении 2000 МПа при температуре 300 К

С ростом температуры, согласно различным источникам [например, 3, 127 259, 262], скорость дислокации снижается. На это влияют фононное рассеяние, изменение модуля сдвига с температурой и т.д. Для учета факторов, тормозящих дислокацию, введен, так называемый, коэффициент сопротивления (drag coefficient) B [262]:

$$B = \frac{3kzT}{10b^2c_s},$$

где k – постоянная Больцмана;

z – число атомов в элементарной ячейке;

T – температура;

и c_s – скорость поперечной волны.

Результаты исследований показывают, что скорость дислокации обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления [259, 262]. В [262] предложена следующая формула для скорости дислокации

$$v = \frac{\tau b}{B} \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{2kT}\right),$$

где сделан учет энергии образования $\Delta G_{кр}$ пары изломов на дислокации, необходимых для ее перемещения. Здесь τ – сдвиговое напряжение, b – модуль вектора Бюргера.

Таким образом, с ростом температуры скорость дислокации уменьшается, что также подтверждается в нашей компьютерной модели. На рисунке 5.19 приведены графики зависимостей скорости сдвига верхней части кристалла от температуры для чистых Ni и Al при касательных напряжениях 10 и 20 МПа. Следует подчеркнуть, что такие значения являются очень низкими, и при введении даже небольшого количества примесных атомов таких напряжений уже было недостаточно для осуществления сдвига. Видно, что с ростом температуры скорость сдвига сначала резко возрастает, затем плавно падает. Такой же характер зависимости скорости скольжения дислокаций от температуры был получен в работах [282 – 284] для разных металлов, где он объяснялся взаимодействием дислокаций и тепловых фононов. Пик скорости скольжения в [282 – 284] наблюдался при температуре около 30 К. В [285, 286] про наличие пика не упоминается, но говорится, что скорость скольжения дислокации в чистом

кристалле при сравнительно невысоких сдвиговых нагрузках пропорциональна сдвиговому напряжению и обратно пропорциональна температуре.

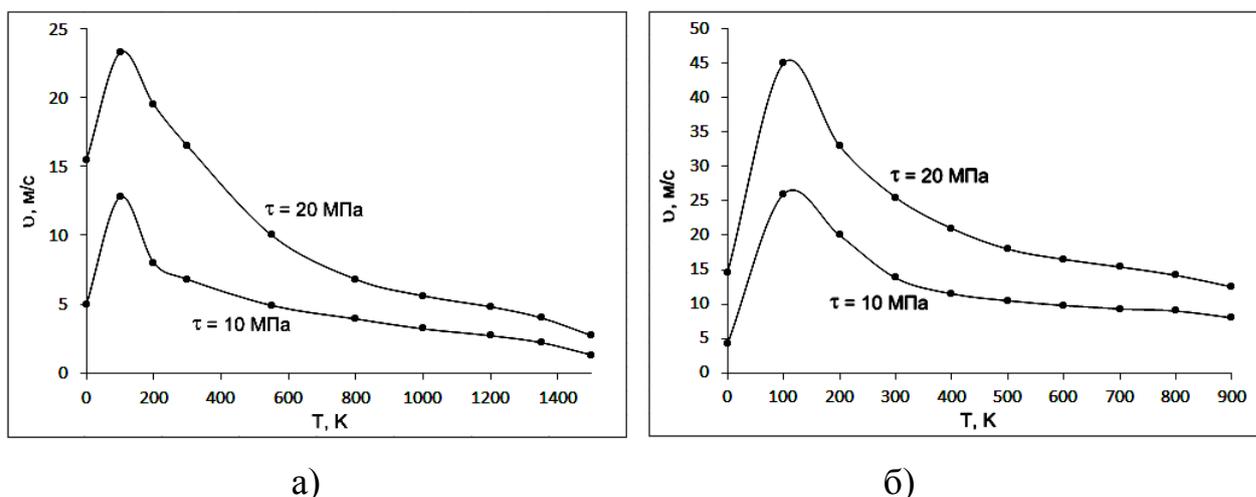


Рисунок 5.19 – Зависимости скорости скольжения дислокаций в чистых Ni (а) и Al (б) от температуры при касательных напряжениях 10 и 20 МПа

При более высоких значениях касательных напряжений ситуация менялась и скорость сдвига плавно увеличивалась с ростом температуры. На рисунке 5.20 приведены зависимости скорости скольжения дислокаций при касательном напряжении 1000 МПа в чистых металлах и при содержании в них 2% примесных атомов кислорода. В первую очередь, следует заметить, что содержание примесных атомов приводит к снижению скорости сдвига. Причем для Ni это оказалось более выражено, чем для Ag, что согласуется со значениями энергии связи атомов кислорода с частичной дислокацией в Ni и Ag (таблица 5.1).

Для Ag и Al полученные кривые имеют схожий характер, что, по всей видимости, говорит в пользу того, что на первый план в данном случае выходит не энергетический, а размерный эффект. Кривые для Ag и Al отличаются только абсолютные значения скорости: для Al скорость сдвига почти в два раза выше из-за разности упругих модулей Ag и Al (модуль всестороннего сжатия равен $1,007 \cdot 10^{11}$ Н/м² для Ag и $0,722 \cdot 10^{11}$ Н/м² для Al [287]).

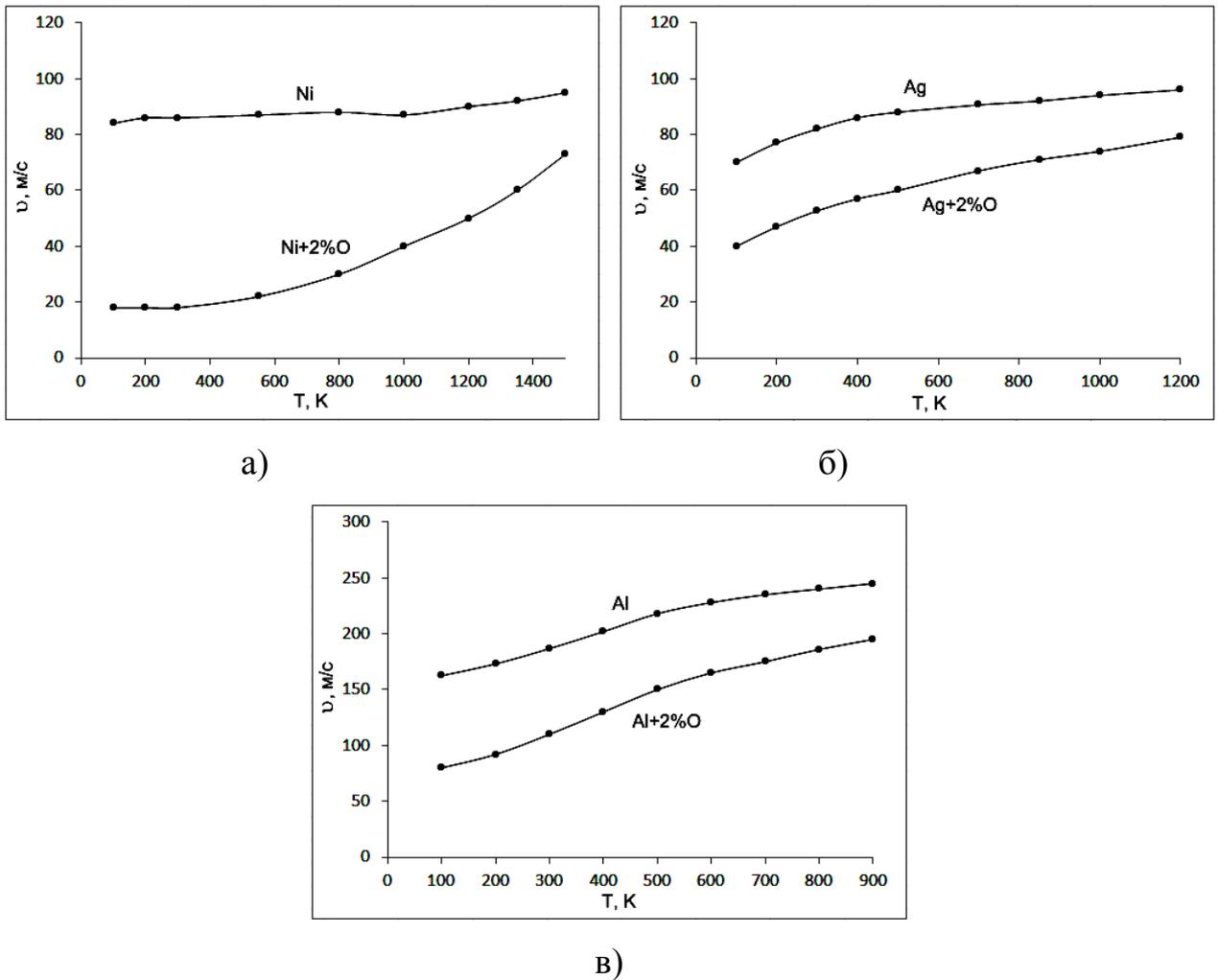


Рисунок 5.20 – Зависимости скорости скольжения дислокаций в Ni (а), Ag (б) и Al (в) от температуры при касательном напряжении 1000 МПа в чистых металлах и при содержании 2% примесных атомов кислорода

На рисунке 5.21 приведены зависимости скорости сдвига в Ni, Ag и Al от касательного напряжения при температуре 300 К в чистых металлах и при содержании 2% примесных атомов кислорода. Все зависимости имеют линейный вид. Аналогичный результат был получен также в работах [285, 286] для скольжения дислокаций в чистых металлах и работе [279], где исследовалось влияние на скорость скольжения дислокации концентрации примесных атомов индия в нитриде галлия. При более низких значениях напряжений, очевидно, следует ожидать отклонения зависимостей от линейного типа.

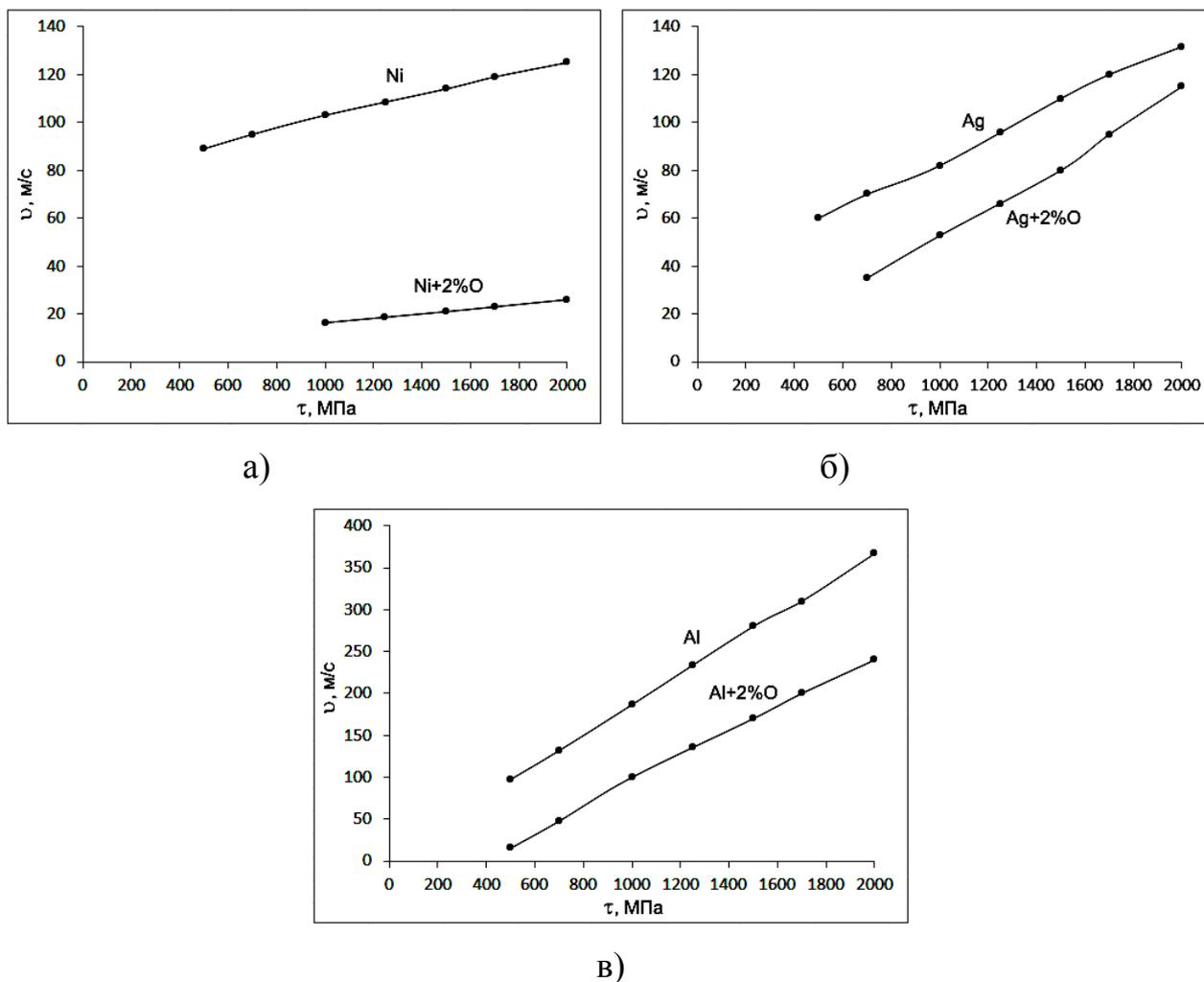


Рисунок 5.21 – Зависимости скорости скольжения дислокаций в Ni (а), Ag (б) и Al (в) от касательного напряжения при температуре 300 К в чистых металлах и при содержании 2% примесных атомов кислорода

На рисунке 5.22 приведены зависимости скорости сдвига от концентрации примесных атомов при касательном напряжении 2000 МПа. Следует заметить, что скорость сдвига не всегда коррелирует с пороговым напряжением. Для Ni и Ag, например, скорости сдвига имеют близкие значения, хотя пороговое напряжение для Ni при тех же значениях концентрации примесей было заметно выше. По этой причине все зависимости были получены для напряжения 2000 МПа, поскольку только при этом напряжении в модели инициировался сдвиг в Ni, содержащем 10% атомов кислорода.

Вторым необычным результатом является то, что сильнее замедляют сдвиг примесные атомы кислорода, а не углерода. Выше говорилось, что на скорость

сдвига одной части кристалла относительно другой в значительной степени влияет размерный эффект, то есть соотношение размеров атомов металла и примеси, и искажения кристаллической решетки, которые создают вокруг себя примесные атомы. Вместе с тем, судя по графикам, приведенным на рисунок 5.22, сильнее тормозят сдвиг атомы кислорода, которые меньше деформируют решетку, но имеют более крепкую связь с атомами металла по сравнению с другими примесями.

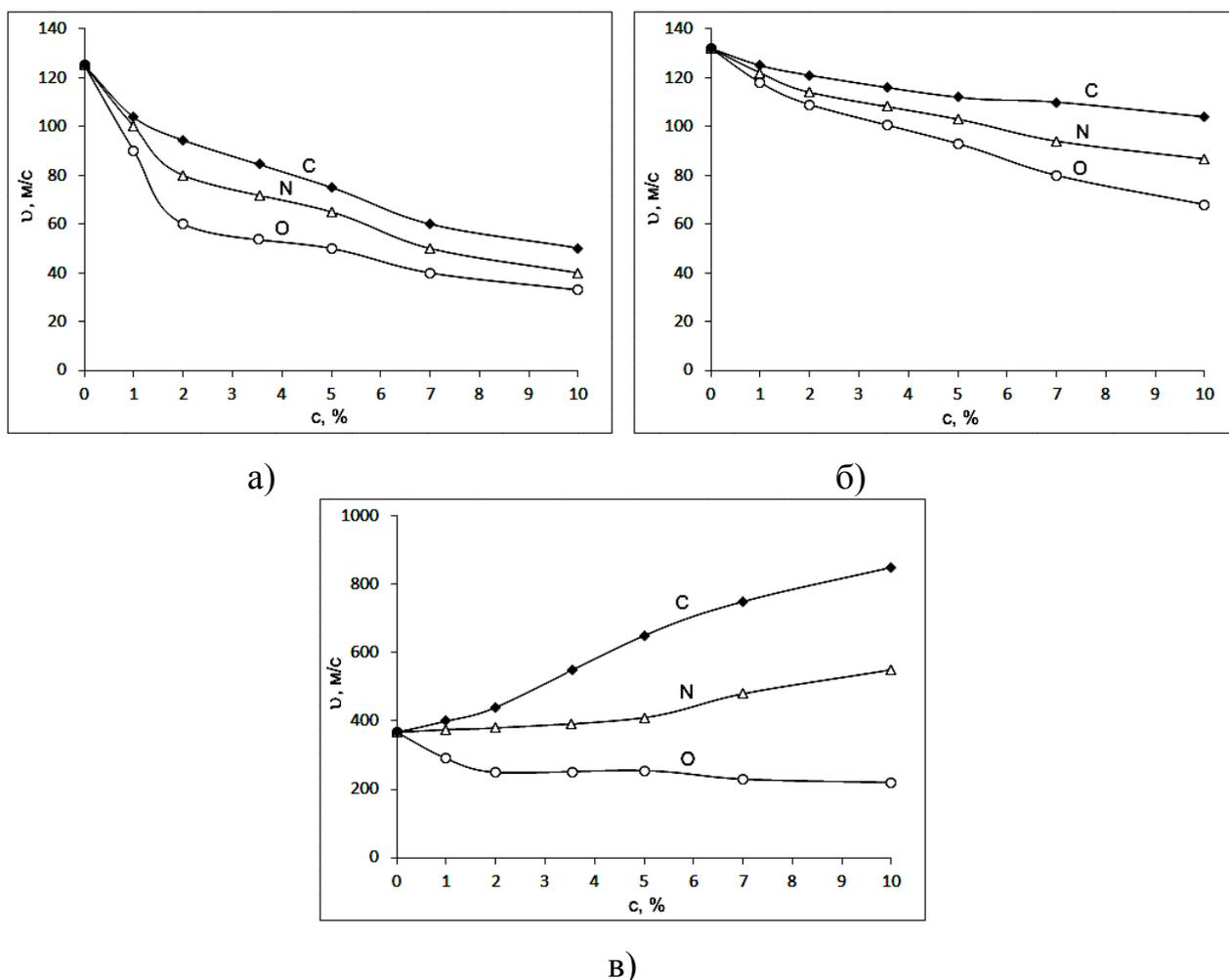


Рисунок 5.22 – Зависимости скорости скольжения дислокаций в Ni (а), Ag (б) и Al (в) от концентрации примесных атомов при температуре 300 К и касательном напряжении 2000 МПа

Еще одним необычным, и даже аномальным, результатом является ускорение сдвига примесными атомами углерода в Al. Причем ускорение происходит существенное: при введении 10% атомов углерода скорость сдвига возрастает более чем в два раза при напряжении 2000 МПа (рисунок 5.22 в).

Следует заметить, что связь примесных атомов с атомами алюминия значительно более крепкая, чем в других рассматриваемых металлах и, возможно, скорость растет по той же причине, что и скорость звука – вследствие роста упругих модулей. При этом необходимо иметь в виду, что скорость сдвига одной части кристалла относительно другой (которая измерялась в компьютерном эксперименте) может быть непропорциональна пороговому напряжению и барьеру Пайерлса-Набарро, которые, как известно, растут при увеличении концентрации примесных атомов легких элементов в металлах.

Для определения порогового сдвигового напряжения, при котором инициируется движение комплекса из двух пар частичных дислокаций (рисунок 5.16) использовалась следующая методика. Сдвиговое напряжение ступенчато повышалось на заданное значение каждые 10 пс. По графику зависимости смещения верхней части расчетного блока от времени отмечался момент, когда происходил необратимый сдвиг верхней части расчетного блока (рисунок 5.23). По времени, когда происходил необратимый сдвиг, определялось значение порогового напряжения. Осцилляции в начале графиков на рисунке 5.23 объясняются упругими колебаниями верхней части расчетного блока относительно нижней в результате действия сил, приложенных к верхней части.

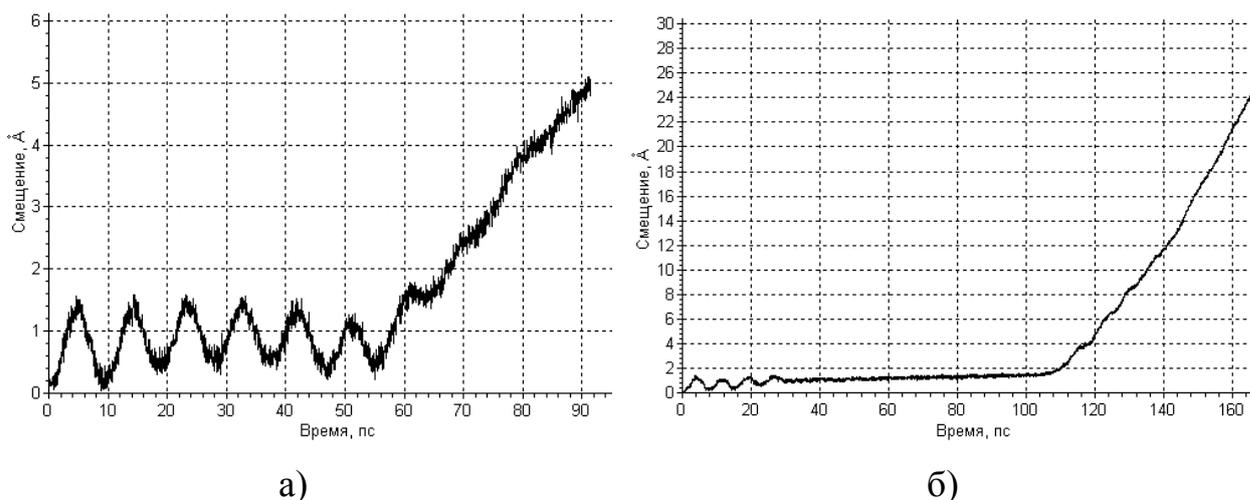


Рисунок 5.23 – Примеры графиков зависимости смещения верхней части расчетного блока от времени компьютерного эксперимента при постепенном увеличении касательного напряжения: а) в чистом Al при температуре 300 К; б) в Ni, содержащем 5% атомов кислорода при температуре 300 К

На рисунке 5.24 приведены полученные зависимости порогового напряжения от концентрации примесных атомов в рассматриваемых металлах при температуре 300 К. Как можно видеть, введение примесных атомов приводит к значительному повышению порогового напряжения: от нескольких МПа для чистых металлов (всего 7 – 9 МПа при температуре 300 К) до 1000 – 2000 МПа при введении 10% примесных атомов. Для всех трех металлов влияние на пороговое напряжения увеличивается в направлении С–N–O.

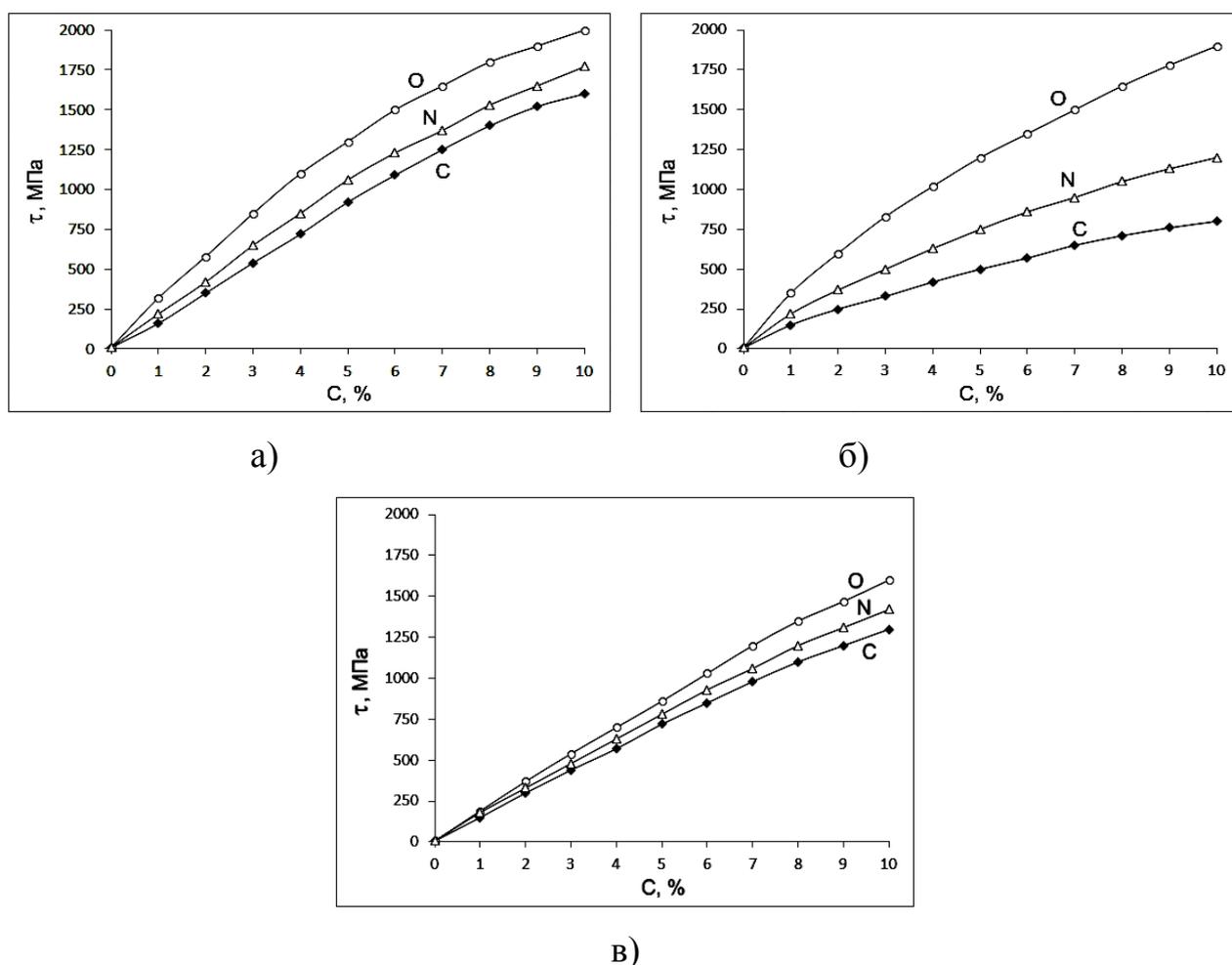


Рисунок 5.24 – Зависимости порогового напряжения от концентрации примесных атомов в Ni (а), Ag (б) и Al (в) при температуре 300 К

В [1, 3, 11], например, говорится, что даже при малых добавках (0,01–0,001%) атомы примесей и легирующих элементов за счет образования атмосфер Коттрелла способствуют большому упрочнению металла. Однако в

используемой модели, из-за недостаточного времени моделирования, атмосферы Коттрелла не успевают образоваться. Причиной роста порогового напряжения, по всей видимости, служит механизм Сузуки.

Известно, что примесные атомы, имея положительную энергию связи с дефектом упаковки в ГЦК металлах, блокируют системы из пар частичных дислокаций, закрепляясь на дефектах упаковки между ними. В [1, 3] говорится, что из-за большой площади дефекта упаковки атмосферы Сузуки насыщаются атомами примеси или легирующего элемента при больших концентрациях этих атомов (1% и выше), и именно при этих концентрациях атмосферы Сузуки проявляют тормозящее действие.

Для проверки предположения о том, что в рассматриваемых случаях основным механизмом влияния на пороговое напряжение скольжения дислокации является механизм Сузуки, были найдены энергии связи примесных атомов с дефектами упаковки в рассматриваемых металлах.

Энергия связи примесного атома с дефектом упаковки (ДУ) рассчитывалась на примере расчетного блока, содержащего комплекс из двух пар частичных дислокаций, между которыми в результате релаксации был сформирован дефект упаковки (рисунок 5.4). Энергия связи с ДУ рассчитывалась, как и для других дефектов (формула 4.1), как разность потенциальной энергии расчетного блока, содержащего ДУ и атом примеси в октаэдрической поре на таком расстоянии друг от друга, которое исключает взаимодействие ДУ и примесного атома, и потенциальной энергии расчетного блока, содержащего атом примеси в ДУ. В обоих случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась релаксация структуры, после которой расчетный блок охлаждался до 0 К. Позиция примесного атома в дефекте упаковки подбиралась такой, при которой энергия связи получалась наибольшей, то есть выбиралась энергетически наиболее выгодная позиция примеси в ДУ.

В таблице 5.3 приведены полученные данные. Во всех случаях энергия связи примесного атома с ДУ получилась сравнительно небольшой, однако, учитывая аддитивное действие каждого примесного атома в ДУ на общий барьер

Пайерлса-Набарро, можно сделать вывод, как и предполагалось, о значительном и, скорее всего первостепенном, вкладе механизма Сузуки в повышение порогового напряжения с ростом концентрации примесей в рассматриваемой модели.

Следует отметить, что из-за сравнительно малого значения энергии связи погрешность ее определения в работе была довольно высокой. При этом, тем не менее, видно, что атомы кислорода имеют наибольшую энергию связи с дефектом упаковки, что полностью согласуется с приведенными на рисунке 5.24 зависимостями.

Таблица 5.3 – Энергия связи примесного атома с дефектом упаковки (эВ)

Примесный атом Металл	C	N	O
Ni	0,05	0,06	0,07
Ag	0,02	0,03	0,06
Al	0,05	0,05	0,06

Выводы по главе 5

1. При исследовании зависимости скорости скольжения краевой дислокации от скорости сдвига установлено, что с ростом скорости сдвига скорость дислокации возрастает до определенного предела, зависящего от скорости звука в металле.

2. Полным комплексом, преимущественно обеспечивающим пластические сдвиги в ГЦК металлах, являются две пары частичных дислокаций в одной плоскости скольжения $\{111\}$ с заключенными между ними дефектами упаковки, то есть не одна, а две, так называемых, полных дислокаций $1/2\langle 110 \rangle$. Одной полной дислокации, как было показано в настоящей главе, недостаточно для сохранения сплошности кристалла вокруг дислокации – необходима вторая пара частичных дислокаций, которая может сформироваться как в той же плоскости

скольжения, так и в плоскости, расположенной под углом 120° к первоначальной. Во втором случае происходит образование, так называемой, вершинной дислокации.

3. Взаимодействие примесных атомов с частичными и вершинными дислокациями имеет существенные отличия: энергия связи примесных атомов с частичными дислокациями сравнительно небольшая, что говорит о слабой тенденции к формированию атмосферы Коттрелла вокруг частичных дислокаций в ГЦК металлах по сравнению с вершинными дислокациями. Для вершинных дислокаций, согласно полученным данным, энергия связи принимает значения 0,62 – 0,77 эВ для Ni, 0,22 – 0,30 эВ для Ag и 0,44 – 1,14 эВ для Al, причем рост энергии связи во всех случаях происходит в направлении от O к C. Этот факт, а также то, что энергия связи с вершинной дислокацией в Ag мала по сравнению со значениями для Ni и Al, говорит о вкладе одновременно обоих факторов: размерного (примесные атомы большего размера сильнее деформируют кристаллическую решетку в металлах с меньшим параметром решетки и имеют большую энергию связи с дислокацией) и энергетического (потенциалы взаимодействия атомов металла с примесными атомами для Al более глубокие, чем для Ni и Ag).

4. Пороги на дислокациях являются предпочтительным местом сегрегации для примесных атомов только в металлах со сравнительно небольшим параметром решетки. В Al и Ag энергия связи примесных атомов с порогами на вершинных дислокациях ниже, чем с неискривленными дислокациями.

5. Получены значения энергии активации диффузии примесных атомов вдоль ядра частичной дислокации. Полученные значения ниже в несколько раз энергии активации диффузии примесей в чистом кристалле. Этот результат свидетельствует об облегченной диффузии примесных атомов вдоль дислокаций в ГЦК металлах по сравнению с диффузией в объеме кристалла.

6. При слабых касательных напряжениях (порядка нескольких десятков МПа) скорость скольжения частичных дислокаций в чистых металлах снижается с ростом температуры, что, по-видимому, объясняется влиянием «фононного

шума», то есть тепловых колебаний, нарушающих коллективную перемещение атомов при скольжении дислокации. При более высоких значениях напряжений скорость сдвига возрастает с ростом температуры.

7. Введение примесных атомов замедляет скольжение дислокаций. Сильнее это оказалось выражено для Ni, имеющего, по сравнению с Ag и Al, меньший параметр решетки. Вместе с тем, при высоком значении касательного напряжения (2 ГПа) было обнаружено аномальное влияние примеси углерода на скорость пластического сдвига в Al: с ростом концентрации атомов углерода скорость сдвига в Al существенно увеличивалась. Возможно, это происходит вследствие значительного роста упругих характеристик алюминия при введении в него примесей.

8. Введение примесных атомов приводит к значительному повышению порогового напряжения скольжения дислокации: от нескольких МПа для чистых металлов (всего 7 – 9 МПа при температуре 300 К) до 1000 – 2000 МПа при введении 10% примесных атомов. Для всех трех металлов влияние на пороговое напряжения увеличивается в направлении С–N–O. Для рассматриваемых металлов были найдены энергии связи примесных атомов с дефектами упаковки. По полученным данным был сделан вывод, что основным механизмом увеличения порогового напряжения с ростом концентрации примесных атомов является механизм Сузуки, то есть закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями.

VI ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С НАКЛОННЫМИ ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН

Глава посвящена исследованию методом молекулярной динамики влияния примесных атомов легких элементов на процессы зернограничной диффузии и миграции границ наклона в ГЦК металлах. Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [288 – 296, 297 – 299].

6.1 Границы зерен в металлах и зернограничная диффузия

В общем случае под границей зерен понимают поверхность между двумя монокристаллами (зернами) различной ориентации, которые примыкают друг к другу без нарушений сплошности вещества [222, 300]. Поликристаллическая структура формируется при кристаллизации, рекристаллизационном отжиге и в процессе деформации.

Обычно, при рассмотрении границ зерен без учета внутренней атомной структуры, для описания поверхности задают взаимную ориентацию сопрягающихся кристаллитов и ориентацию плоскости границы в кристаллической решетке каждого зерна (рисунок 6.1) [301]. При этом параметры границы называют макроскопическими [222, 300]. В таких условиях для описания границы необходимо задать пять параметров. Из них три параметра определяют вектор $\vec{\theta}$ разориентации зерен. Его направление соответствует направлению оси поворота зерен относительно друг друга, а его величина значению угла поворота вокруг оси. Оставшиеся два параметра определяют направление единичного вектора нормали \vec{n} к плоскости границы. Показывающий ориентацию границы относительно одного из зерен угол в большинстве случаев обозначают β . К перечисленным пяти параметрам при микроскопическом описании структуры добавляют три проекции R_x, R_y, R_z вектора \vec{R} , описывающего жесткий взаимный сдвиг одного зерна относительно другого.

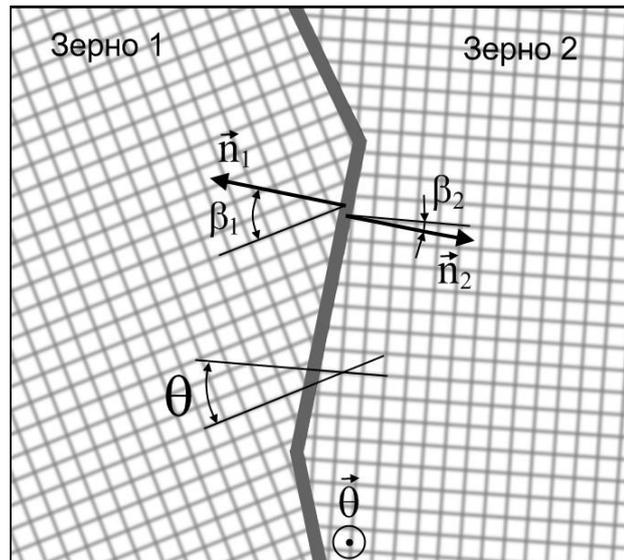


Рисунок 6.1 – Макроскопические параметры границы зерен (граница зерен наклона показана жирной серой линией) [301]

Параметры $\vec{\theta}$ и \vec{n} определяют большинство физических свойств границ зерен и являются основой их классификации. Границы наклона и кручения различают по взаимной ориентации векторов $\vec{\theta}$ и \vec{n} (рисунок 6.2). В случае, когда ось «поворота» одного зерна относительно другого лежит в плоскости границы (т.е. $\vec{\theta} \perp \vec{n}$), последнюю называют границей наклона (рисунок 6.2 а). Когда ось «поворота» перпендикулярна плоскости границы (т.е. $\vec{\theta} \parallel \vec{n}$) – границей кручения (рисунок 6.2 б). В реальных условиях, в поликристаллах границы зерен могут содержать компоненты и наклона и кручения. В таких случаях их называют смешанными.

Границы наклона в зависимости от ориентации в зернах β_1 и β_2 подразделяются на симметричные и асимметричные для которых $\beta_1 = \beta_2$ и $\beta_1 \neq \beta_2$ соответственно. В различных структурных моделях [56, 155] используют деление границ на малоугловые и большеугловые (дислокационная модель), общие и специальные (модель РСУ), периодические и аperiodические (модель структурных единиц).

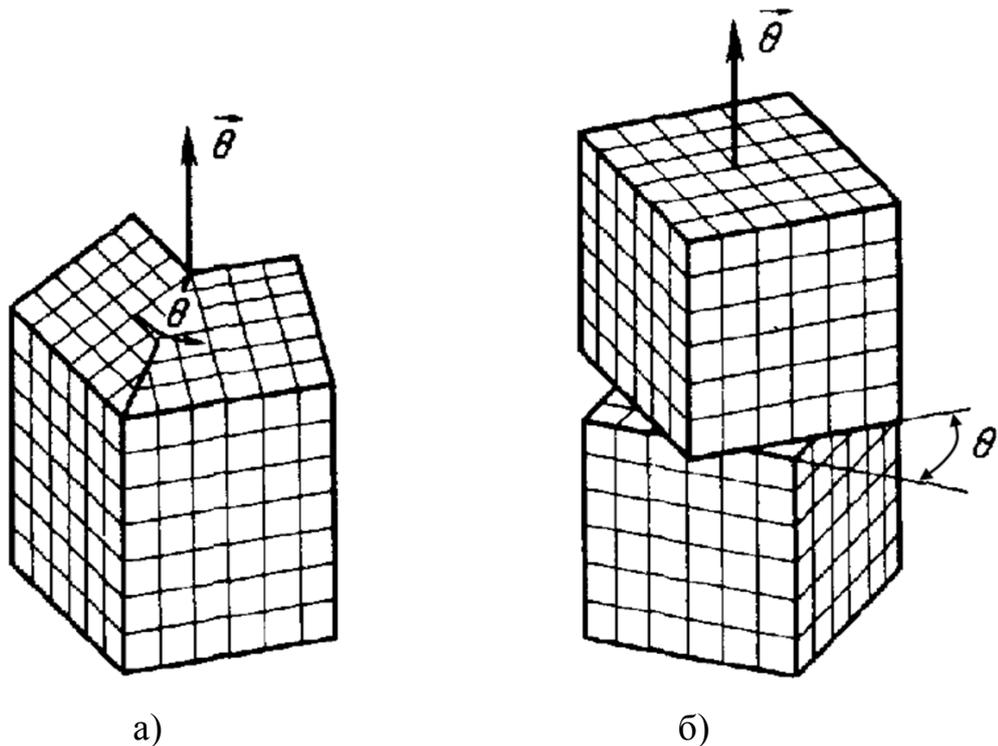


Рисунок 6.2 – Разориентация кристаллов с образованием границы наклона (а) и кручения (б) [221]

Статистика разориентации зерен является предметом многих исследований. Наиболее изученными являются кубические кристаллы. В работах [302 – 305] в металлах с ГЦК решеткой исследовано распределение границ зерен по разориентировкам а в работах [304, 306] с ОЦК решеткой. Установлено, что по разориентировкам распределение границ зерен отличается от хаотического. Для него характерен дискретный характер, а некоторые разориентировки полностью отсутствуют. В большинстве случаев, границы зерен ориентированы вдоль плоскостей с малыми индексами. Более 60 % всех разориентировок представлено плоскостями (111), (100), (110). Характерно, что металлы с одинаковым типом решетки могут иметь различные зернограничные ансамбли. В частности по данным [307] 80 % границ имеют ориентацию вдоль плотноупакованных плоскостей и только 20 % ориентированы вдоль плоскостей, описываемых сложными индексами.

В настоящее время для описания атомной структуры границ зерен используются три различных подхода, основанных на моделях: дислокационной, структурных единиц и решетки совпадающих узлов.

В основе дислокационной модели лежит представление границ зерен как дислокационных стенок или сетки дислокаций разных типов. Для конструирования симметричной границы наклона, требуется всего один набор дислокаций (рисунок 6.3 а). Чтобы построить асимметричную границу требуется, минимум, два набора. Гораздо сложнее дислокационные структуры границ зерен кручения, в частности для построения простой границы кручения требуется два набора дислокаций (рисунок 6.3 б). В границах наклона дислокации краевые, а в границах кручения – винтовые [249, 301].

Многочисленные экспериментальные данные, полученные с применением электронной микроскопии высокого разрешения, подтверждают дислокационную структуру малоугловых границ зерен. На рисунке 6.4 представлены изображения малоугловых границ наклона и кручения, полученные в работах [265, 308].

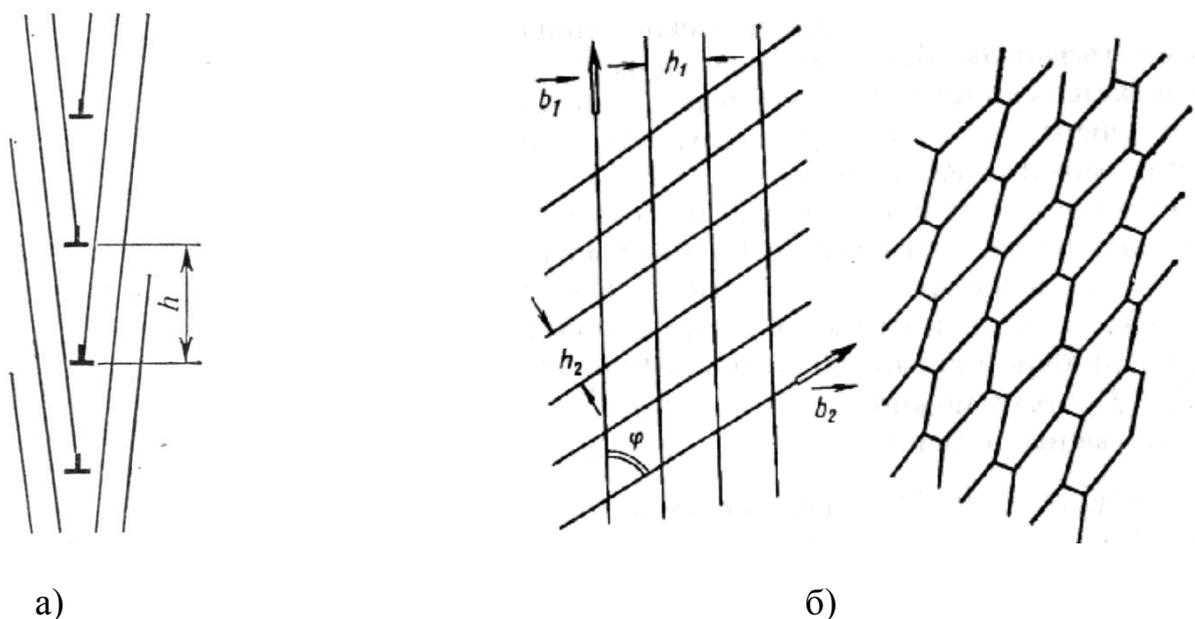


Рисунок 6.3 – Представление малоугловых границ зерен [249, 309]:

- а) наклона (стенка краевых дислокаций),
- б) кручения (сетка винтовых дислокаций)

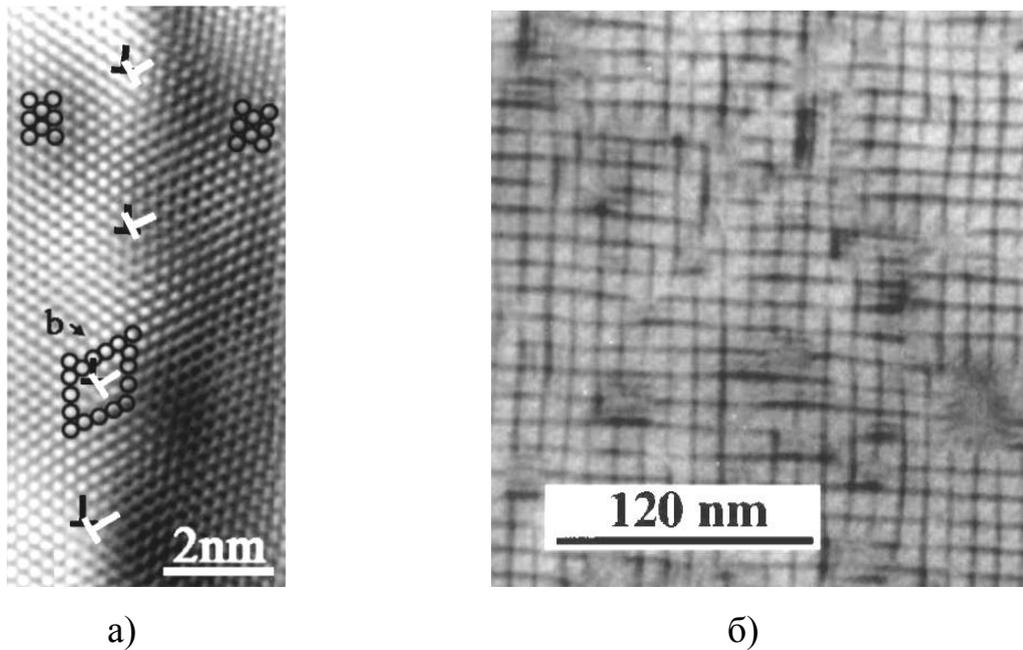


Рисунок 6.4 – Структуры малоугловых границ зерен наклона $\langle 111 \rangle$ (а) и кручения (100) (б), наблюдаемые с помощью электронного микроскопа [265, 308]

Модель совпадающих узлов является вторым подходом, возникновение которого относят к 1949 году и работам Кронберга и Уилсона [310]. Ими установлено, что при развороте на определенный угол вокруг общей кристаллографической оси двух одинаковых решеток часть узлов одной решетки совпадает с узлами другой решетки. При этом образуется своя трехмерная сверхрешетка, имеющая название «решетка совпадающих узлов» (PCY). Обратная плотность совпадающих узлов служит основным параметром, характеризующим PCY и показывает количество узлов взаимопроникающих решеток в элементарной ячейке PCY. Параметр Σ всегда имеет нечетное значение.

Для возникновения PCY необходимы определенные углы θ_{Σ} разориентации, носящие название «специальные». Плоскость границы зерна в модели PCY выбирают так, чтобы она проходила через совпадающие узлы. Важным является не только объемная плотность совпадающих узлов, но и плотность совпадающих узлов в плоскости границы зерна σ^{-1} . Границы зерен с малыми Σ и σ представляют наибольший интерес, поскольку границы зерен энергетически выгодны, когда плотность совпадающих узлов в плоскости раздела значительна.

По данным [311 – 313] в большинстве поликристаллов, доля специальных границ зерен находится в интервале 5 – 40 %. Специальные границы зерен характеризуются фасетчатым строением [311]. Авторами работы [312] установлено, что рост среднего размера зерна приводит к увеличению доли специальных границ, а доля специальных границ больше для сплавов, обладающих меньшей энергией дефекта упаковки.

Третьим способом описания структуры внутренних границ раздела служит модель структурных единиц [314 – 346]. Она универсальна и может быть использована для описания фактически любых границ как специальных, так и общего типа. В случае специальной границы структурной единицей выделяют элемент из нескольких атомов, периодически повторяющийся на границе. «Предпочтительные» специальные границы состоят из атомных групп только одного типа. Границы с разориентировками, промежуточными между двумя «предпочтительными», характеризуются структурой, из набора структурных элементов двух указанных «предпочтительных» границ. В такой модели границы имеют упорядоченное строение, при этом структура границы повторяется через определенный период. Для «предпочтительных» границ характерен наиболее короткий период повторяемости, достигающий всего несколько межатомных расстояний. Период произвольных границ составляет десятки межатомных расстояний.

До настоящего времени в физике конденсированного состояния не сформировано единое мнение о структуре большеугловых межзеренных границ. В то же время установлено, что границы зерен характеризуются периодической упорядоченной структурой. В зависимости от решаемой задачи, она может быть описана набором дислокаций, полиэдров или структурных единиц. Развитие методов теоретических и экспериментальных исследований, накопление и обобщение их результатов обеспечило прогресс в выявлении связи между структурой границ и свойствами реальных материалов.

Доказанным и научно обоснованным является факт более интенсивной диффузии вдоль границ зерен по сравнению с объемом кристалла. Масса

экспериментальных данных свидетельствует об ускоренной диффузии по межзеренной границе, в частности по данным [66, 317] коэффициенты диффузии в объеме и границе отличаются на несколько порядков. Для зернограницной диффузии характерна анизотропия, проявляющаяся преимущественно для малоугловых границ и свидетельствующая о кристаллическом строении границ зерен.

По мнению ряда ученых диффузия по границам зерен носит вакансионный характер. По данным [318] такой механизм является основным при объемной самодиффузии и диффузии в твердых растворах замещения. В работе [318] проанализирован обмен между атомами и вакансиями в объеме и по границе зерна. Авторами получено соотношение, связывающее энергии активации объемной и пограничной диффузии с энергией границ зерен. Ширина межзеренной границы, рассчитанная с помощью данного соотношения, составила порядка 6 \AA и приближается к значению 5 \AA принятому в модели Фишера [319].

Однако результаты ряда экспериментальных исследований диффузии по одиночным границам зерен в бикристаллах не подтверждают простого вакансионного механизма [318]. В качестве примера можно привести аномально высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса по границам кручения (111) в алюминии. В работе [318] для объяснения этого явления разработана модель переходного состояния, которое является коллективным и основанным на изменении координации группы атомов. Этот подход получил название «модели гетерофазных флуктуаций».

В рамках дислокационной модели Тернбалл и Хоффман [278, 320] предложили «трубочный» механизм диффузии. Он основан на допущении, что решетка между дислокациями деформирована, но остается относительно совершенной, ее диффузионная проницаемость аналогична совершенной решетке, однако ядра дислокаций («трубки») существенно разупорядочены, для них характерны более высокие коэффициенты диффузии. Соответственно, авторы представляют межзеренную границу не в виде пластины однородной толщины с постоянным коэффициентом диффузии, а в виде набора «трубок» с определенной

площадью поперечного сечения, расположенных в одной плоскости на некотором расстоянии друг от друга, рассчитываемом на основе угла разориентации зерен. Модель Тернбалла и Хоффмана получила экспериментальное подтверждение в Ag для малоугловых границ зерен [278].

Лозе, Лявом, Вевером и другими учеными [278] предложены модели, убедительно объясняющие особенности процессов диффузии в ядрах дислокаций. Ими введены понятия «вакансий и межузельных атомов в ядре дислокации». Модели основаны на предположении возникновения в процессе тепловых колебаний в ядрах дислокаций пары вакансия-межузельный атом. При этом, когда возникший в ядре межузельный атом рекомбинирует с «чужой» вакансией (не с возникшей одновременно с ним), в ядре дислокации образуется результирующий поток диффузии, направленный вдоль ядра. В таких условиях поток диффузии не будет возникать при рекомбинации межузельного атома с «родной» вакансией и когда комплекс вакансия-межузельный атом не участвовал в общем движении. Характерно, что в зависимости от свойств металла может преобладать диффузия, обусловленная либо движением вакансий, либо межузельных атомов.

Результаты исследований [321 – 323], проведенных с применением метода молекулярной динамики, свидетельствуют о меньшей подвижности межузельного атома в ядре дислокации по сравнению с вакансией. Так же в работах [321 – 323] отмечается, что при отсутствии точечных дефектов в ядре дислокации, диффузия в молекулярно-динамических экспериментах даже при высоких температурах не наблюдается. В ряде работ [324] для объяснения закономерностей «трубочной» диффузии, кроме рассмотрения миграции вдоль ядер точечных дефектов, используют модель «жидкого ядра» дислокации.

Еще больший научный интерес вызывает механизм диффузии между ядрами дислокаций. Для этого направления характерны весьма высокие значения коэффициента диффузии [278, 318]. В работах Смолуховского и Ли дается обоснование высокой диффузионной проницаемости в направлении, перпендикулярном «трубкам» дислокаций, которое связывают с объединением ядер дислокаций при больших углах разориентации зерен [278]. Такая модель

находится в противоречии с экспериментальными данными анизотропии пограничной диффузии при любых углах разориентации зерен.

В ряде работ [325 – 330] Фаркаса, Соренсена, Мишина, и других ученых, с применением компьютерного моделирования, исследованы механизмы диффузии по границам зерен (в основном специальных и симметричных, обладающих невысокой диффузионной проницаемостью из-за высокой структурной упорядоченности) на основе оценки энергии активации атомных перескоков в различных направлениях. Моделирование процессов диффузии с помощью метода молекулярной динамики в таких границах весьма затруднено, поскольку требует высоких температур и продолжительности эксперимента. В работах [325 – 330] проведено определение энергии активации одиночных атомных перескоков в области рассматриваемых границ зерен в различных направлениях по вакансионному или междоузельному механизмам. На основе полученных результатов авторы выдвигают гипотезы относительно механизмов зернограничной диффузии. Наиболее актуальным является вопрос о преобладающем в данных условиях механизме – вакансионном или междоузельном. Мнение ученых по этому вопросу различны. Лиу и Плимптон [330] на основе результатов исследований, полученных с помощью методов молекулярной статистики (для низких температур) и молекулярной динамики (для высоких температур) энергий миграции вакансии и междоузельного атома в специальных границах $\Sigma 5(310)[001]$ и $\Sigma 13(320)[001]$ в Ag предполагают, что при низких температурах преобладает диффузия по междоузельному механизму, а при высоких – по вакансионному. В то же время в работах Соренсена, Мишина и Сузуки [325, 326] утверждается о преобладании вакансионной диффузии.

Сузуки и Мишин [325] отмечают, что миграция вакансии или междоузельного атома по границе в большинстве случаев имеет длиннопериодический характер, фактически включает одновременно несколько атомных перескоков, происходящих «без остановки». Однако причина возникновения таких «цепочек смещенных атомов» авторами не установлена, но

выдвинута гипотеза о связи ее с нестабильностью точечных дефектов в промежуточном положении в «цепочке».

Полетаевым Г.М., Ракитиным Р.Ю., Старостенковым М.Д. и др. [56, 155, 268, 331, 332] с помощью метода молекулярной динамики проведены исследования атомных механизмов диффузии по границам наклона в ГЦК металлах, которые показали, что перемещения атомов в границе, как правило, не единичные, а коллективные, представляющие собой цепочки смещенных атомов «один за другим». В работах [56, 155, 268, 331, 332] установлено, что пороги на зернограничных краевых дислокациях играют важную роль, поскольку цепочки атомных смещений начинаются и заканчиваются, как правило, именно на порогах дислокаций (рисунок 6.5).

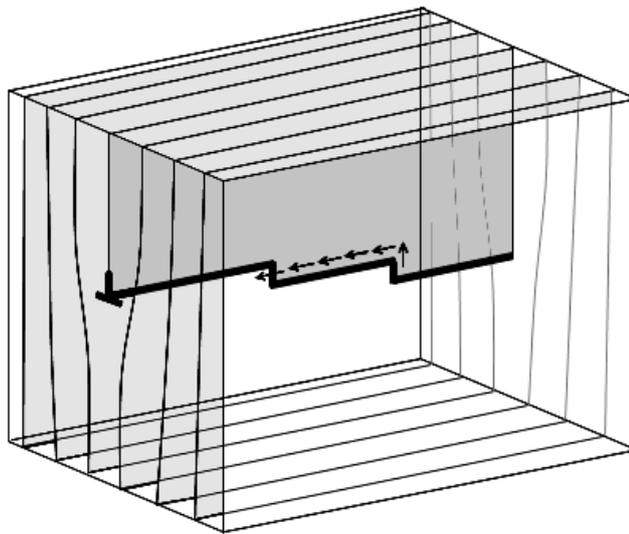


Рисунок 6.5 – Схема образования цепочки смещенных атомов от одного порога дислокации к другому (ядро краевой дислокации показано жирной серой линией)

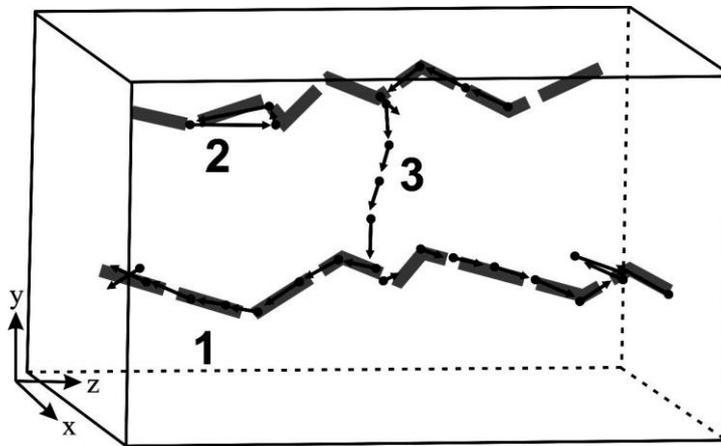
[269]

Авторы этих работ так же выделяют три атомных механизма диффузии по малоугловым границам зерен наклона:

- миграция атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций (рисунок 6.6 траектория 1),
- циклический механизм вблизи ядер (рисунок 6.6 траектория 2),

– образование цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой (рисунок 6.6 траектория 3).

Увеличение угла разориентации зерен значительно повышает вероятность протекания последнего механизма. При большеугловых границах зерен первый и третий механизмы протекают совместно. Диффузионные процессы по границам зерен наклона имеют отклонение от закона Аррениуса, которое авторы работ [56, 155] связывают с включением при высоких температурах (более $(0,6 - 0,8) \cdot T_{пл}$) циклического механизма, вероятность реализации которого повышается с ростом угла разориентации θ .



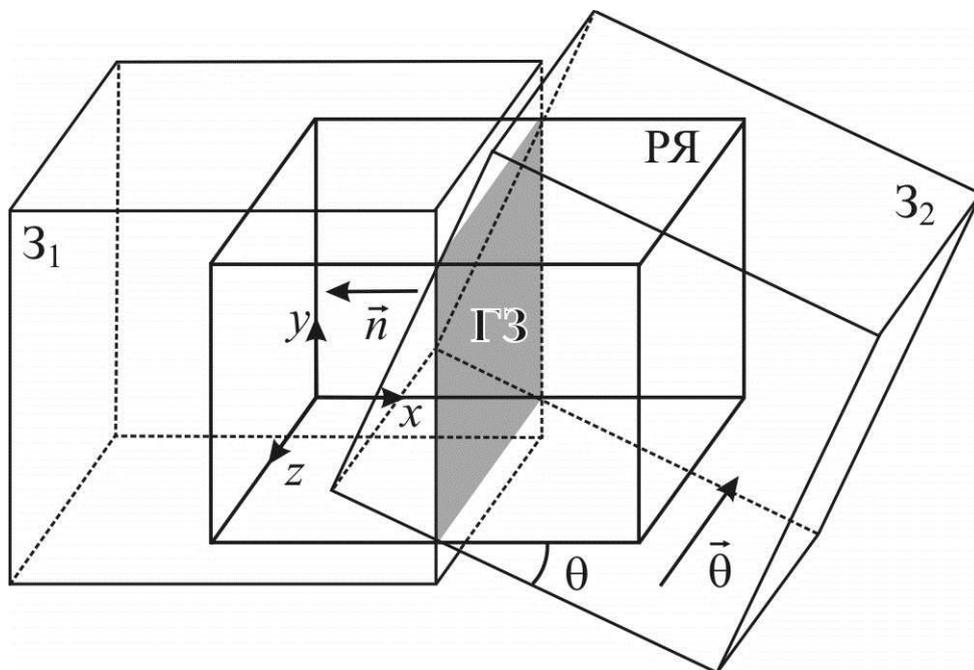
1 – миграция атомов вдоль ядра зернограницной дислокации; 2 – циклический механизм вблизи ядра дислокации; 3 – образование цепочки смещенных атомов от одного ядра дислокации к ядру другой

Рисунок 6.6 – Схема различных механизмов диффузии по малоугловым границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ (жирной серой линией показано положение ядер дислокаций) [56]

6.2 Диффузия по наклонным границам зерен в зависимости от концентрации примесных атомов

Граница наклона создавалась в молекулярно-динамической модели в середине расчетного блока путем поворота двух кристаллов, двух половин блока, на углы разориентации θ и β вокруг осей $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$. Угол β

характеризовал ориентацию одного из зерен относительно границы, θ – угол разориентации зерен (рисунок 6.7). Полученный расчетный блок обрезался по краям таким образом, чтобы он приобрел форму параллелепипеда, как показано на рисунке 6.7, и не содержал по краям пустот. Атомы, находящиеся за границей этого параллелепипеда, удалялись. Далее удалялись атомы, находящиеся за линией межзеренной границы в области другого зерна, если они были ближе к соседнему атому, чем $0,7 \cdot r_1$, где r_1 – радиус первой координационной сферы. В работах [333, 334] с помощью метода молекулярной статики показано, что данное минимальное межатомное расстояние при сопряжении зерен является наиболее оптимальным, межзеренные границы при указанном условии сопряжения имеют минимальную энергию. В методе молекулярной динамики это не является критичным условием, но, безусловно, полезным, поскольку метод позволяет проводить достаточно реалистичную динамическую релаксацию (при достаточно большом числе атомов в расчетном блоке), приводящую систему к наиболее энергетически выгодному сопряжению зерен.



Z_1 и Z_2 – зерна, РЯ – расчетная ячейка, ГЗ – граница зерен, $\vec{\theta}$ – вектор разориентации зерен, \vec{n} – единичный вектор нормали ГЗ

Рисунок 6.7 – Схема построения трехмерной расчетной ячейки с границей зерен наклона

После процедуры удаления лишних атомов проводилась релаксация структуры. При этом атомы смещались в положения, соответствующие минимуму энергии, что сопровождалось незначительным разогревом расчетного блока. После стабилизации температуры расчетный блок охлаждался до 0 К. Затем, для избавления от избыточных внутренних напряжений в зернах, расчетный блок подвергался незначительной всесторонней деформации сжатия или растяжения (при этом межатомные расстояния изменялись, как правило, менее чем на 0,1%) до достижения минимума энергии. После этого снова проводилась релаксация и последующее охлаждение. Полученные таким образом расчетные блоки использовались в основных компьютерных экспериментах как стартовые.

Количество атомов в расчетных блоках составляло порядка 30000. Использована декартова система координат (рисунок 6.7): ось X направлена перпендикулярно плоскости межзеренной границы вглубь зерна; ось Y – вдоль границы зерна и перпендикулярно оси наклона; ось Z – вдоль оси наклона. Начальная температура в основном эксперименте задана согласно уравнениям (2.5). При задании температуры учитывалось тепловое расширение. Вдоль осей X и Y наложены жесткие условия, вдоль Z – периодические. Таким образом, грани расчетного блока, параллельные оси наклона зерен, зафиксированы, это не позволяло межзеренной границе мигрировать за пределы блока в процессе молекулярно-динамического эксперимента. Но вместе с тем жесткие граничные условия, вследствие фиксации структуры вблизи граней расчетного блока, способны оказывать влияние на динамику внутри блока. В связи с этим размеры расчетного блока выбирались максимально возможными (с длиной грани блока порядка 10 нм) во избежание влияния жестких условий.

Продолжительность молекулярно-динамических экспериментов при определении коэффициентов диффузии составляла 300 пс, в течение которых температура расчетного блока оставалась постоянной – $0,9 \cdot T_{пл}$ (1553 К для Ni, 1112 К для Ag и 840 К для Al), где $T_{пл}$ – температура плавления металла.

После основного эксперимента проводилось охлаждение расчетного блока для исключения тепловых смещений атомов. Для выявления анизотропии

диффузии по границам зерен коэффициенты диффузии рассчитывались вдоль направлений Y (вдоль границы перпендикулярно оси разориентации) и Z (вдоль оси разориентации и, соответственно, вдоль ядер зернограничных дислокаций):

$$D_Y = \frac{1}{2Nt} \sum_{i=1}^N (y_{0i} - y_i)^2, \quad D_Z = \frac{1}{2Nt} \sum_{i=1}^N (z_{0i} - z_i)^2, \quad (6.1)$$

где D_Y, D_Z – коэффициенты диффузии вдоль осей Y и Z;

N – число атомов в расчетной области (рисунок 6.8);

y_{0i} и z_{0i} – координаты начального положения i -го атома;

y_i и z_i – координаты i -го атома в момент времени t .

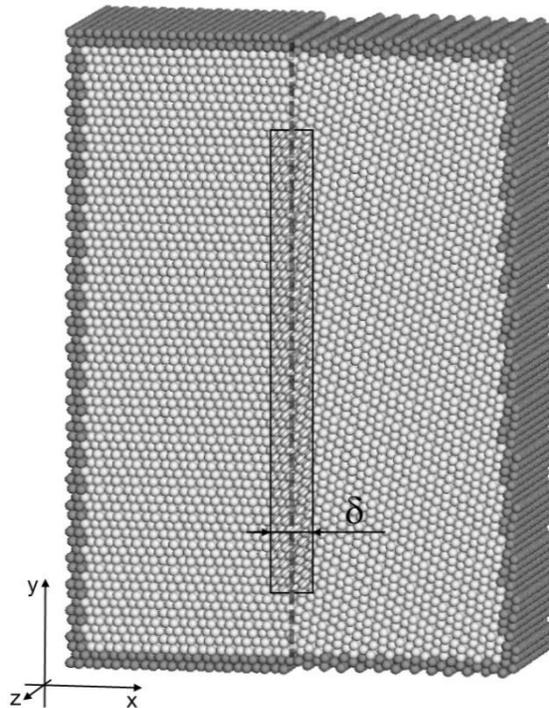


Рисунок 6.8 – Расчетная область для вычисления коэффициента зернограничной диффузии (темно-серые атомы в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными)

Расчеты коэффициентов диффузии вдоль осей Y и Z проводились для расчетной области (рисунок 6.8), которая выбиралась исходя из полученной картины атомных смещений в процессе диффузии (например, рисунки 6.9 и 6.10). Ширина расчетной области δ во всех случаях задана одинаковая – 7 Å. Данная

ширина позволяла охватить большую часть области расчетной ячейки, где протекала зернограничная диффузия. Известно, что в основном диффузионные процессы вдоль границ зерен в чистых металлах протекают в слое толщиной 5 – 6 Å [335 – 338]. Однако из-за наличия примесей диффузионная ширина границ немного увеличивается – в нашем случае примерно до 7 Å.

На рисунках 6.9, 6.10 приведены типичные картины атомных смещений в процессе диффузии по границам $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, которые произошли в течение 300 пс при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$. На рисунке 6.9 – атомные смещения в мало- и большеугловых границах наклона $\langle 111 \rangle$, на рисунке 6.10 – в границах $\langle 100 \rangle$. Смещения атомов изображены в виде отрезков, соединяющих начальные и конечные положения атомов.

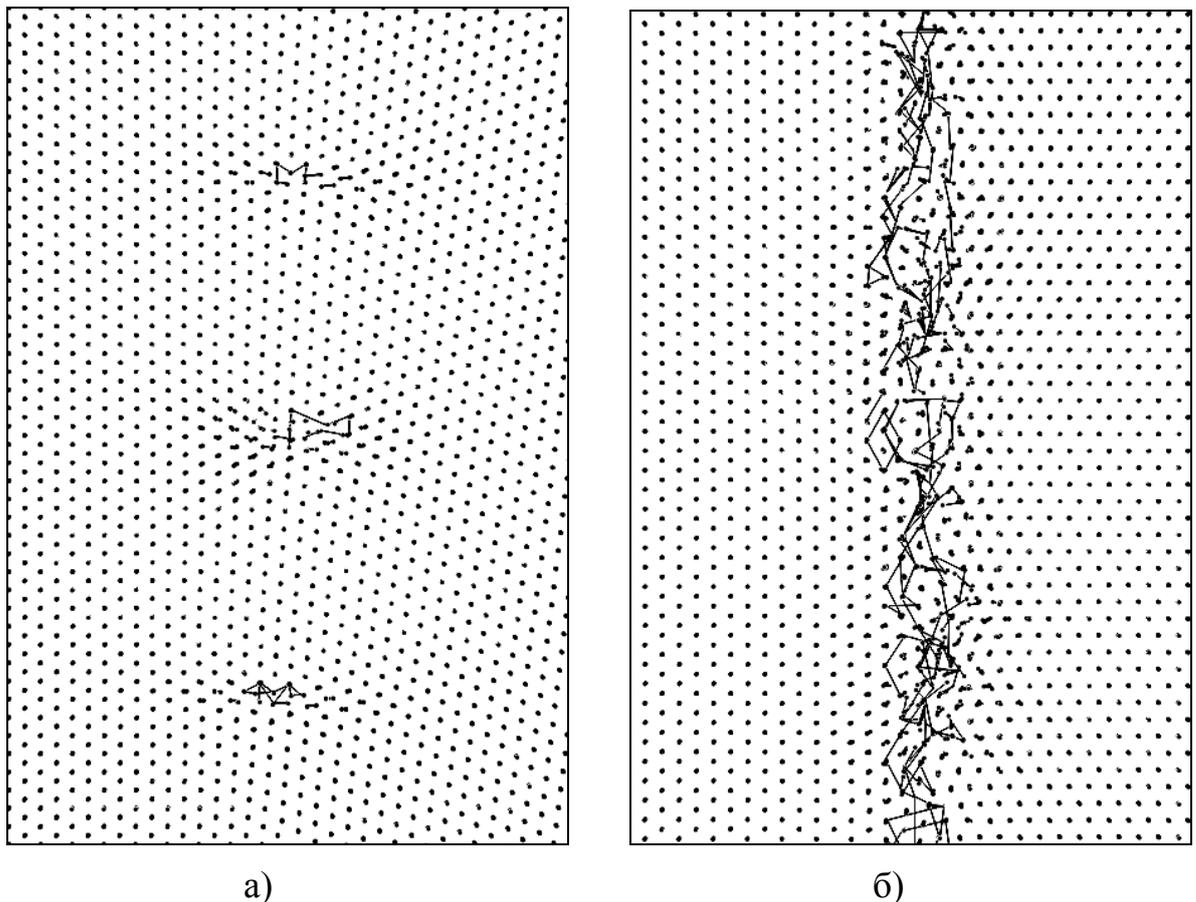


Рисунок 6.9 – Атомные смещения на границе наклона $\langle 111 \rangle$ в проекции на плоскость XY в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$: а) на малоугловой (7°) границе в Ni; б) на большеугловой (30°) границе в Ag

Диффузия вдоль малоугловых границ ($\theta=7^\circ$), как видно из рисунков 6.9 (а) и 6.10 (а), протекает вблизи ядер зернограничных дислокаций. Для малоугловых границ $\langle 111 \rangle$ следует ожидать анизотропии диффузии – очевидно, что вдоль оси Z (вдоль оси разориентации) диффузия должна преобладать, поскольку смещения атомов преимущественно происходят вдоль ядер дислокаций.

В малоугловых границах $\langle 100 \rangle$, по сравнению с границами $\langle 111 \rangle$, смещения атомов в течение компьютерного эксперимента при тех же условиях были, как правило, более интенсивными. Для границ $\langle 100 \rangle$ также, видимо, следует ожидать анизотропии диффузии, но не столь выраженной, как для границ $\langle 111 \rangle$. Дело в том, что при колебании местоположений дислокаций в границах $\langle 100 \rangle$ происходили дополнительные атомные смещения, направленные вдоль осей X и Y (рисунки 6.10 а). В границах $\langle 111 \rangle$ подобные смещения, связанные с изменением местоположения дислокации, происходили гораздо реже.

На рисунках 6.9 (б) и 6.10 (б) представлены смещения атомов в результате диффузии вдоль большеугловых границ ($\theta=30^\circ$). В отличие от смещений в малоугловых границах, они более интенсивные и распределены вдоль всей границы. Смещения атомов сосредоточены в слое шириной 5-7 Å. Эта ширина и есть диффузионная ширина δ границ зерен (рисунок 6.8), которая учитывалась при расчете коэффициента зернограничной диффузии.

Малоугловые границы наклона $\langle 110 \rangle$ являются уникальными по сравнению с другими границами наклона – зернограничные дислокации на таких границах представляют собой обычные полные краевые дислокации с ровными ядрами, не содержащими изломов (или ступенек) на них. На границах наклона с другими осями разориентации, например $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, зернограничные дислокации более сложные, они парные (или вершинные) и содержат обязательные изломы вдоль ядер. У дислокаций на границах наклона $\langle 110 \rangle$ нет изломов и они сравнительно очень подвижны, что обуславливает их уникальность.

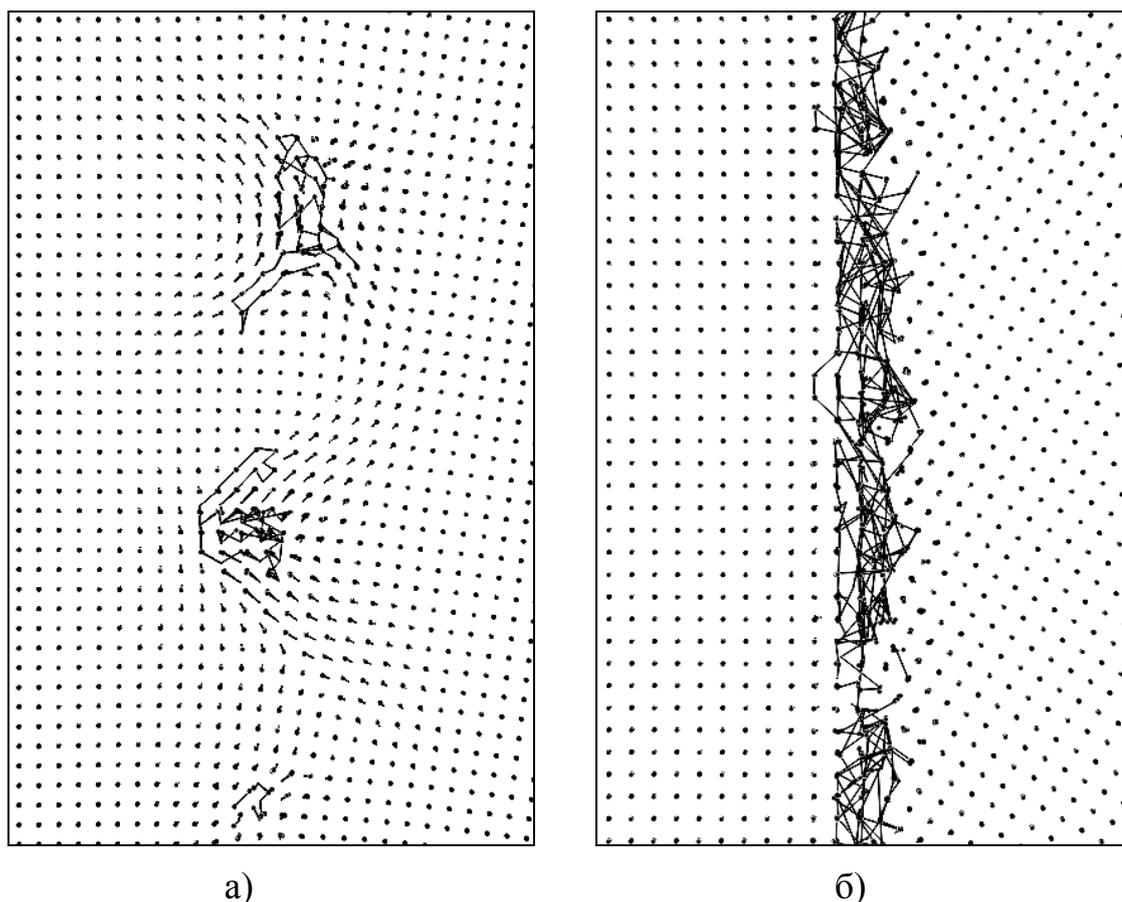


Рисунок 6.10 – Атомные смещения на границе наклона $\langle 100 \rangle$ в проекции на плоскость XY в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) на малоугловой (7°) границе в Ag; б) на большеугловой (30°) границе в Ag

На рисунке 6.11 (а) представлены дислокации на малоугловой границе наклона $\langle 110 \rangle$. Пунктирной линией между парами частичных дислокаций показан дефект упаковки. Он короче, чем дефект упаковки между обычными решеточными частичными дислокациями. На рисунке также можно видеть геометрически необходимую дислокацию с другой ориентацией – концентрация таких зернограничных дислокаций второго типа, очевидно, зависит от ориентации плоскости границы. На большеугловой границе отдельные дислокации, по определению, выделить уже нельзя, но диффузионные каналы так же, как и в случае малоугловых границ $\langle 110 \rangle$, остаются прямыми без ступенек или изломов (рисунок 6.11 б).

Границы наклона $\langle 110 \rangle$, как показали молекулярно-динамические эксперименты, обладают гораздо меньшей диффузионной проницаемостью по сравнению с границами наклона с осями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, и, по всей видимости, среди всех границ наклона, кроме специальных. На рисунке 6.11 (б) изображен пример атомных смещений в результате самодиффузии по границе $\langle 110 \rangle 30^\circ$ в Ag в течение 200 пс при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$. Большинство смещений вызваны изменением местоположения зернограницных дислокаций, лишь прямые линии указывают на диффузию вдоль оси наклона. При этом следует отметить кооперативный, т.е. совместный, характер механизма диффузии. Для границ наклона $\langle 110 \rangle$, очевидно, следует ожидать выраженной анизотропии диффузии – вдоль оси Z (вдоль оси разориентации) диффузия должна преобладать.

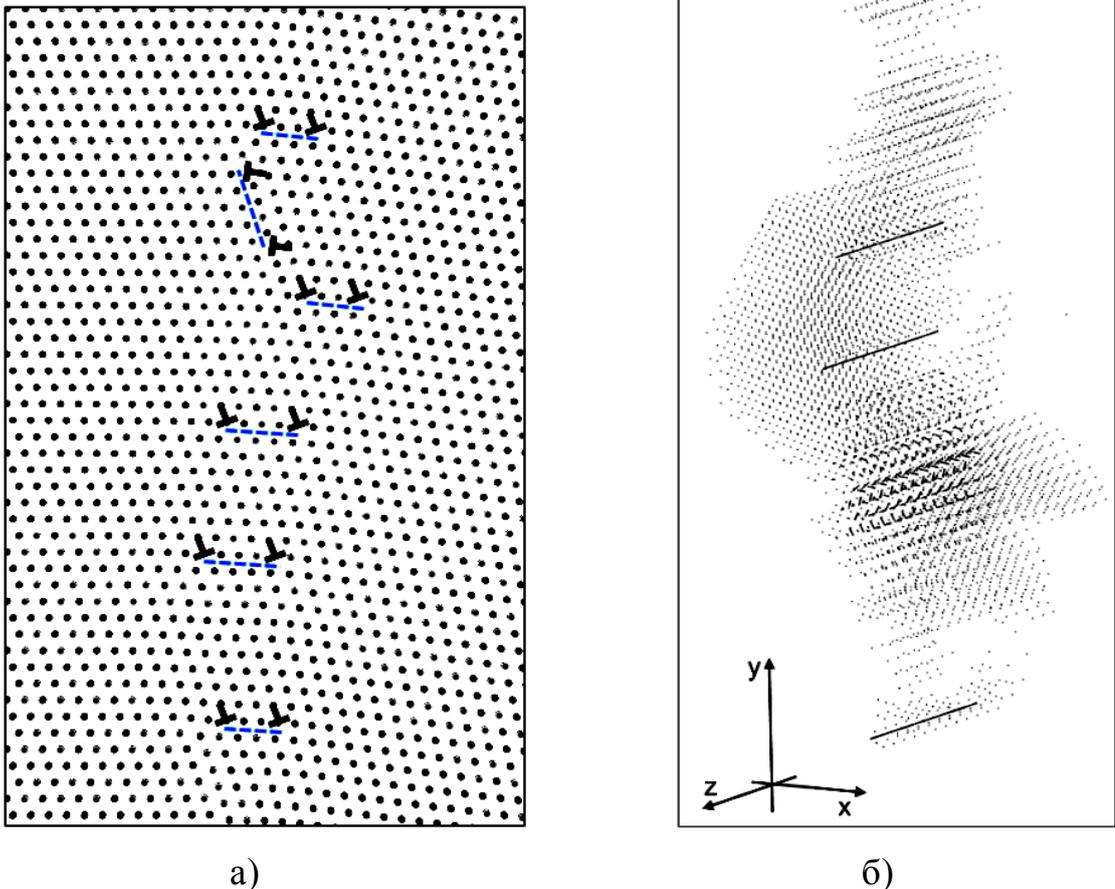


Рисунок 6.11 – Особенности структуры границ наклона $\langle 110 \rangle$ и диффузии вдоль них: а) зернограницные дислокации в малоугловой границе ($\theta=7^\circ$); б) смещения атомов вдоль границы $\langle 110 \rangle 30^\circ$ в Ag в течение 200 пс при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$

Введение примесей, как правило, приводило к интенсификации диффузии по всем рассмотренным границам зерен, что было обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникали дополнительные искажения и свободный объем.

При введении сравнительно высокой концентрации (более 5%) атомов углерода в решетку металла, они стремились в процессе компьютерного эксперимента образовать агрегаты, которые преимущественно концентрировались на границе зерен (рисунок 6.12). Причем на малоугловых границах они концентрировались в основном вблизи зернограничных дислокаций (рисунок 6.12 а). Образование агрегатов атомов углерода приводило к снижению подвижности самих атомов углерода и иногда к снижению, из-за частичного запираания границы, интенсивности самодиффузии.

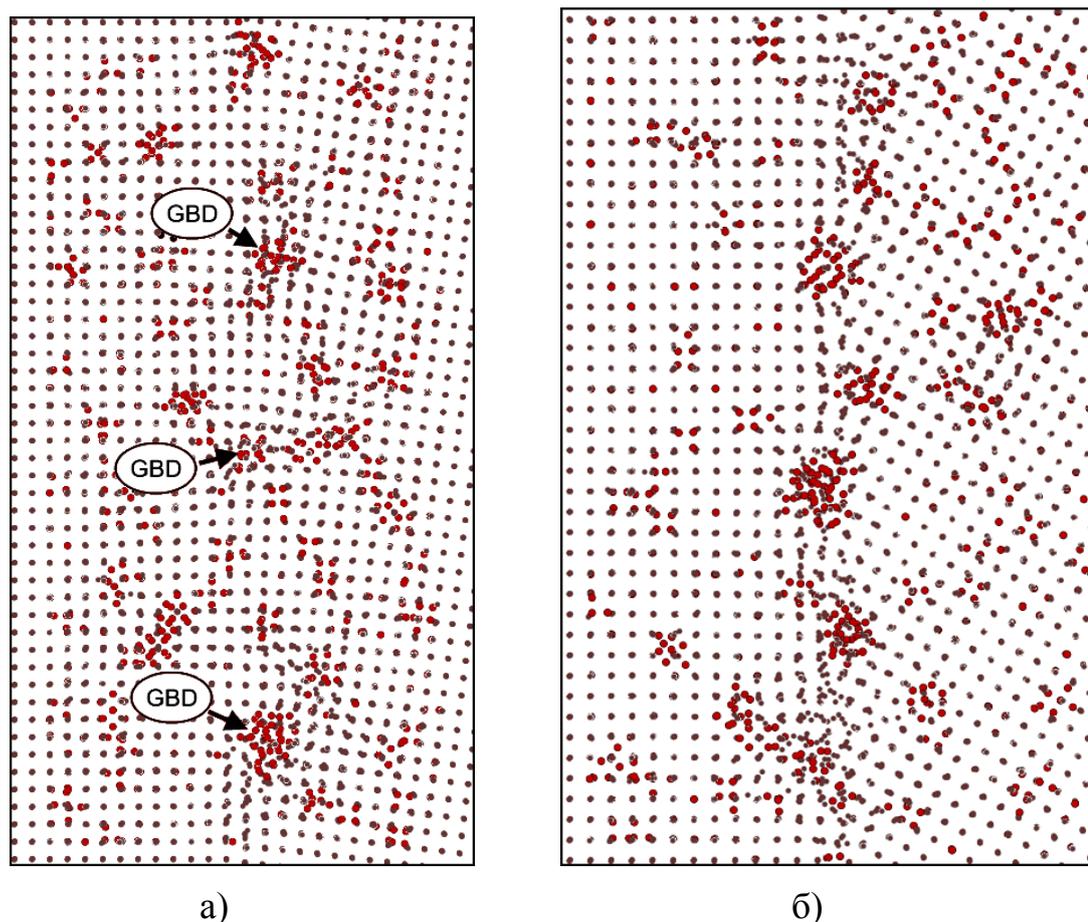


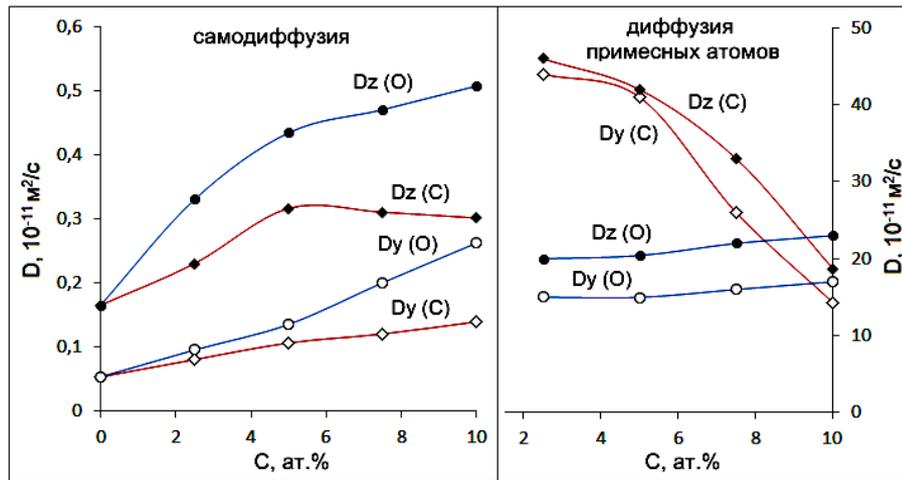
Рисунок 6.12 – Образование агрегатов атомов углерода (черные атомы) на границах зерен в Ag: а) $\langle 100 \rangle 7^\circ$ (GBD – зернограничные дислокации); б) $\langle 100 \rangle 30^\circ$

Атомы кислорода агрегаты не образовывали, что связано с особенностями потенциала, описывающего взаимодействие атомов кислорода друг с другом (п. 2.2, рисунок 2.4 г). Атомы кислорода отталкиваются друг от друга в металле, в отличие от атомов углерода, которые стремятся образовать связи.

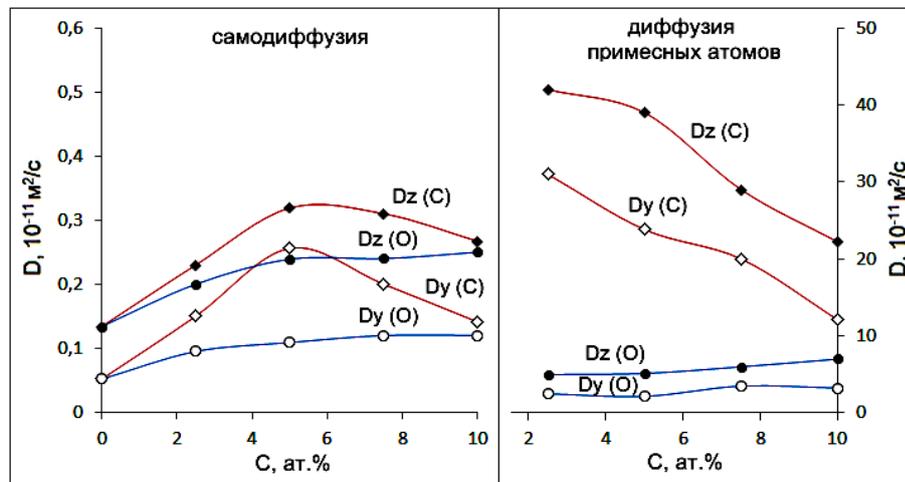
Ниже, на рисунках 6.13 – 6.18, представлены графики зависимостей коэффициента диффузии по рассматриваемым границам зерен вдоль осей Y и Z атомов металла и атомов примеси от концентрации примесных атомов для мало- и большеугловых границ. Ввиду большого количества компьютерных экспериментов, исследования проводились в каждом случае единожды и только для примесей углерода и кислорода. Азот не рассматривался, обычно получаемые для него данные лежат между значений для углерода и кислорода.

Значения коэффициентов самодиффузии по границам зерен, как видно по приведенным графикам, имеют близкие значения для аналогичных границ для трех рассматриваемых металлов при разной температуре (1553, 1112 и 840 К), но при одинаковом соотношении с температурой плавления – $0,9 \cdot T_{пл}$. Взаимосвязь энергии активации и коэффициентов диффузии с температурой плавления металлов неоднократно подчеркивалась различными исследователями [66, 249, 287]. Коэффициент диффузии примесей вдоль границ выше на порядок по сравнению с коэффициентом самодиффузии, что, по-видимому, обусловлено высокой подвижностью примесных атомов в разупорядоченной зернограничной структуре, содержащей высокую долю свободного объема. В чистых кристаллах, как было сказано в п. 3.2.2, отдельные примесные атомы углерода и кислорода имеют низкую диффузионную подвижность.

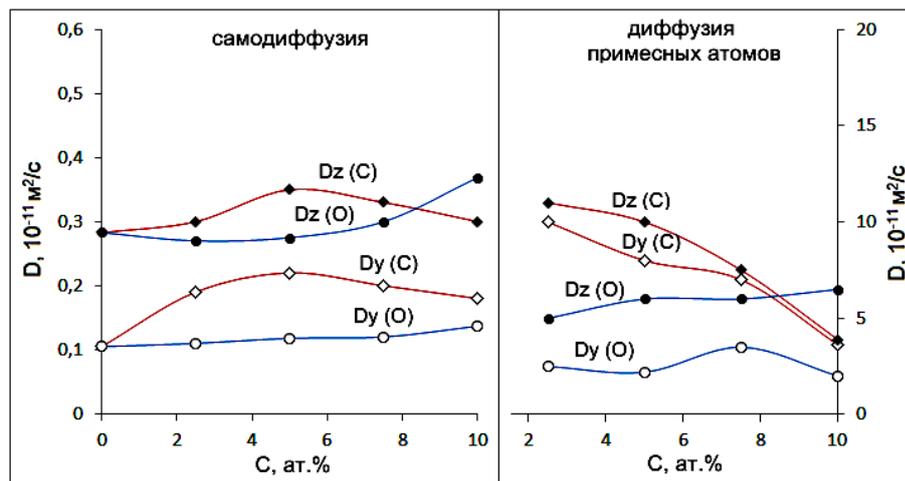
Границы $\langle 110 \rangle$ обладают наименьшей диффузионной проницаемостью, но при этом и наиболее выраженной анизотропией диффузии среди всех рассмотренных границ (рисунки 6.15 и 6.18), как для мало-, так и для большеугловых границ. Анизотропия, как и ожидалось, проявилась на графиках и для малоугловых границ $\langle 111 \rangle$ (рисунок 6.12) – коэффициенты диффузии вдоль оси Z оказались примерно в два раза выше коэффициентов вдоль оси Y. Для малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ и тем более для большеугловых границ анизотропия не наблюдалась. В случае малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ это было связано, как уже говорилось выше, с возникновением атомных смещений, сопровождающих изменения местоположений зернограничных дислокаций.



а)

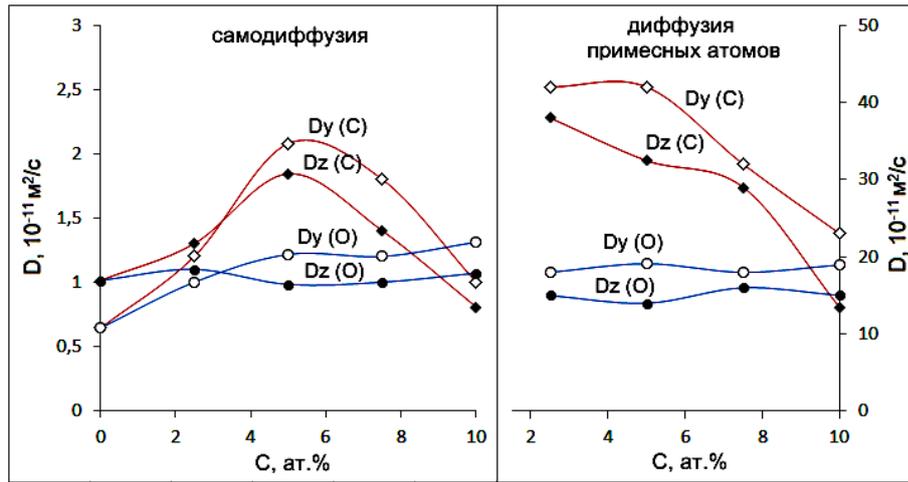


б)

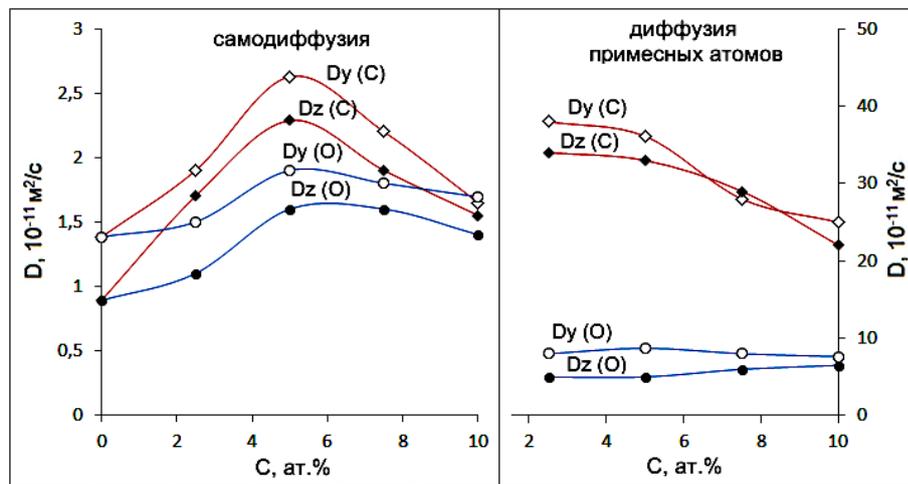


в)

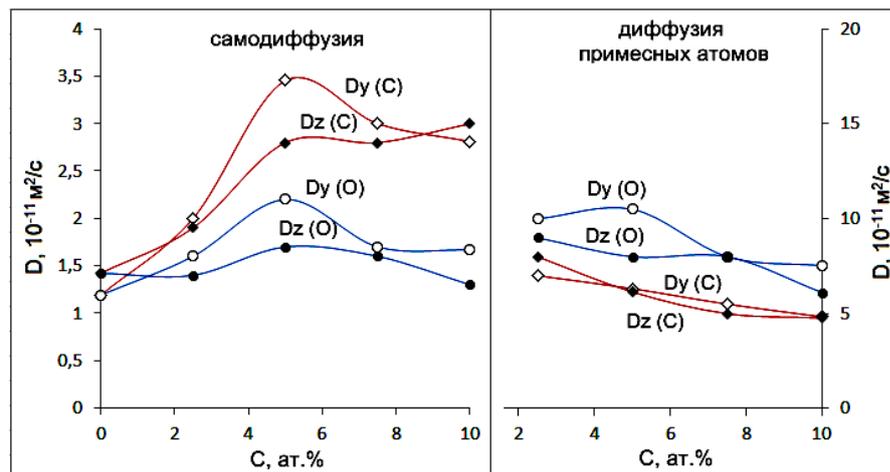
Рисунок 6.13 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 111 \rangle > 7^\circ$ от концентрации примесных атомов С и О при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al



а)

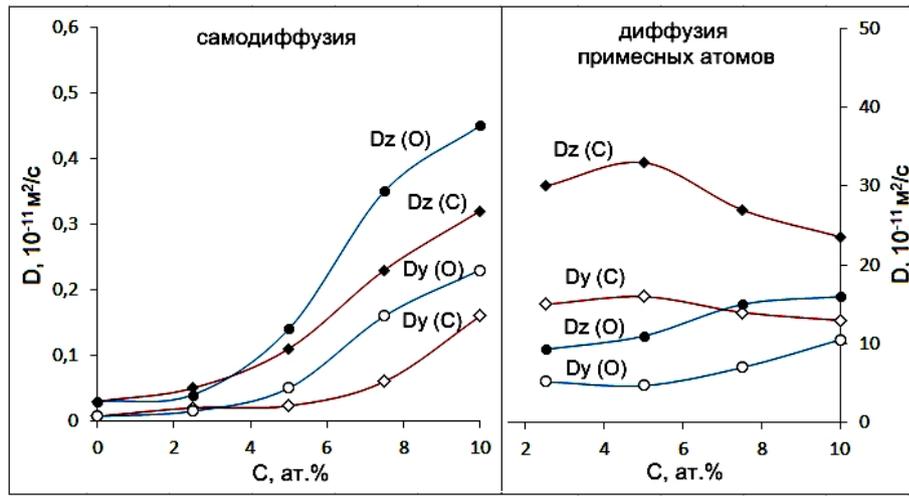


б)

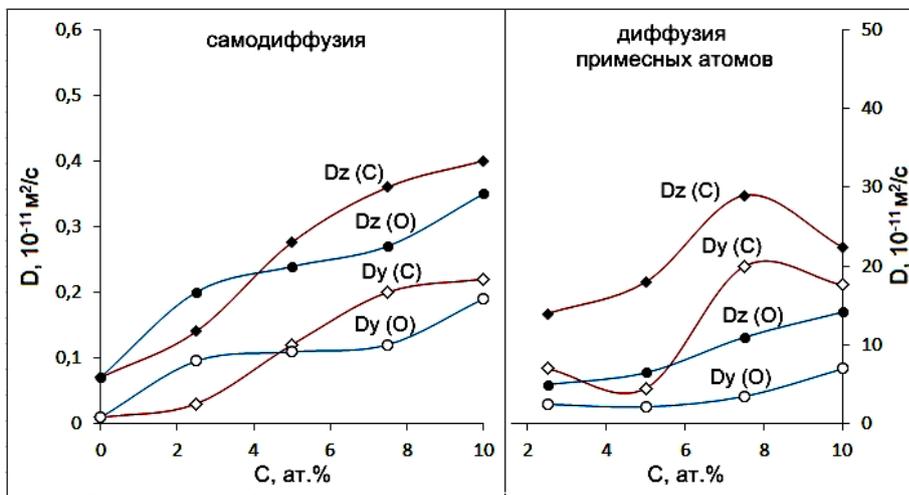


в)

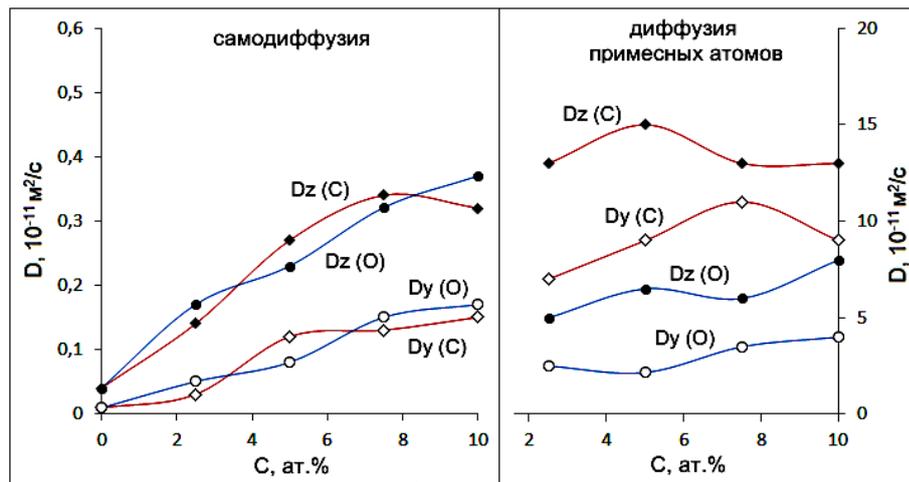
Рисунок 6.14 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 100 \rangle 7^\circ$ от концентрации примесных атомов C и O при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al



а)

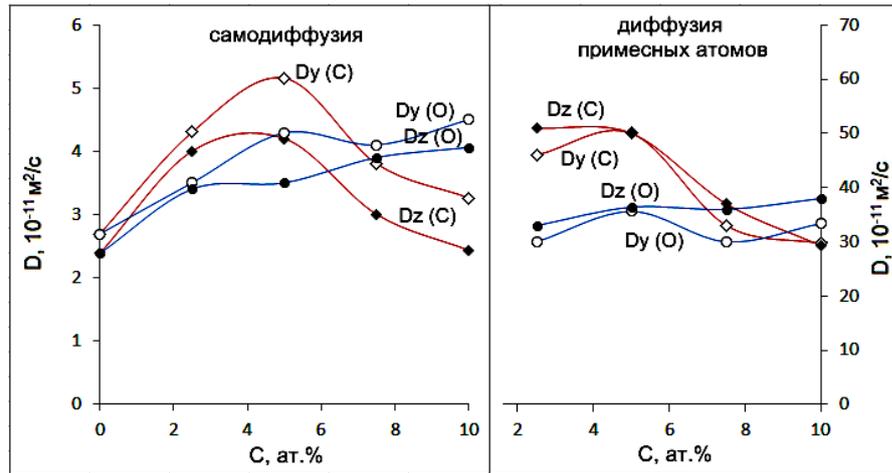


б)

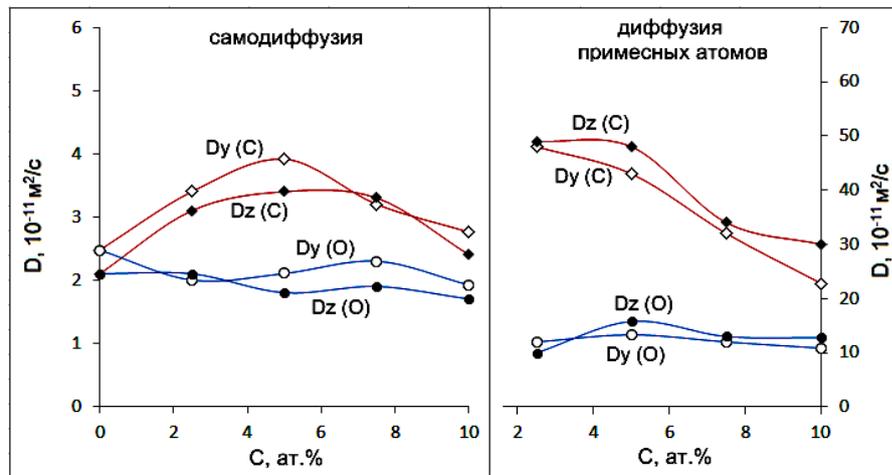


в)

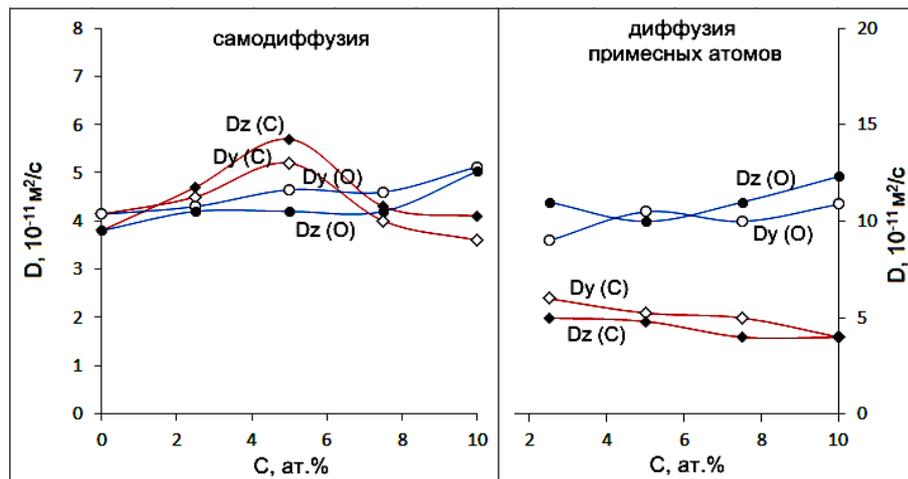
Рисунок 6.15 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 110 \rangle 7^\circ$ от концентрации примесных атомов C и O при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al



а)

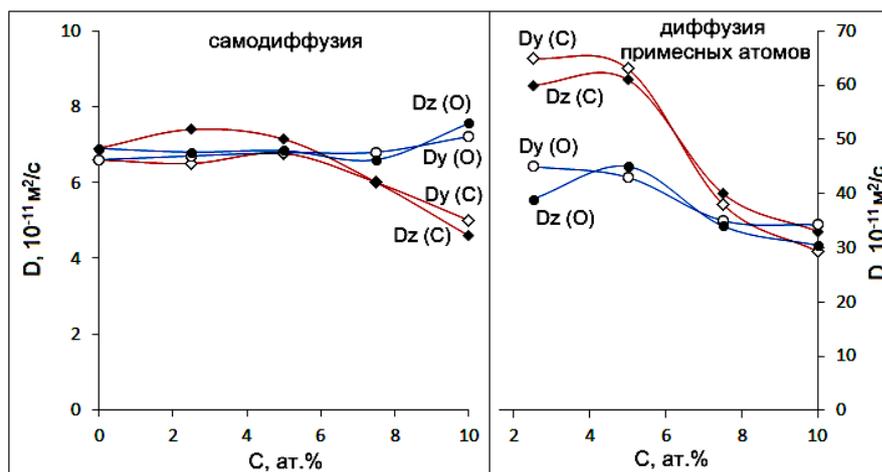


б)

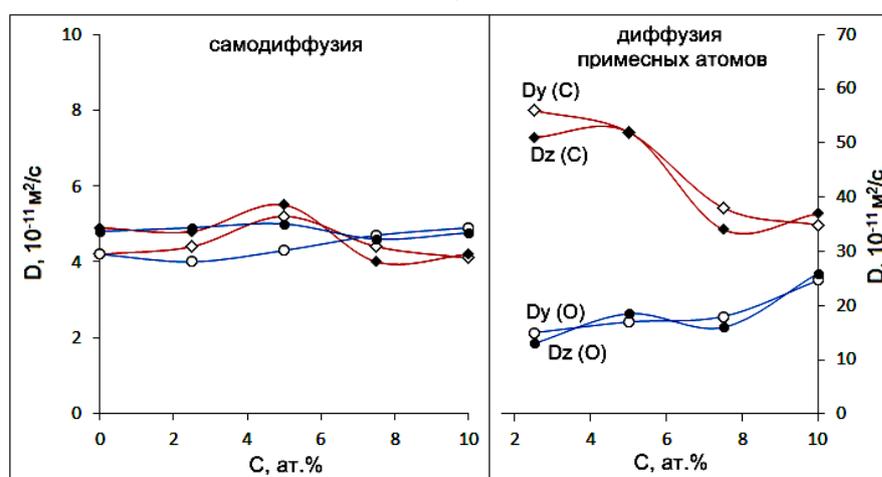


в)

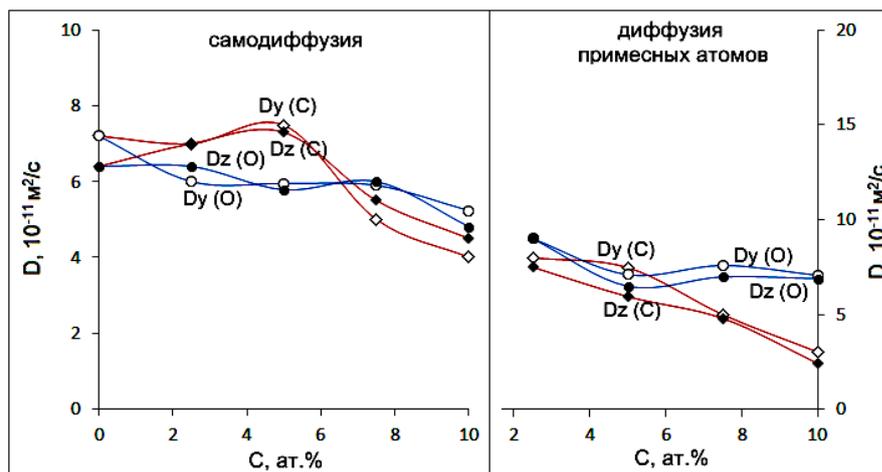
Рисунок 6.16 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 111 \rangle 30^\circ$ от концентрации примесных атомов C и O при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al



а)

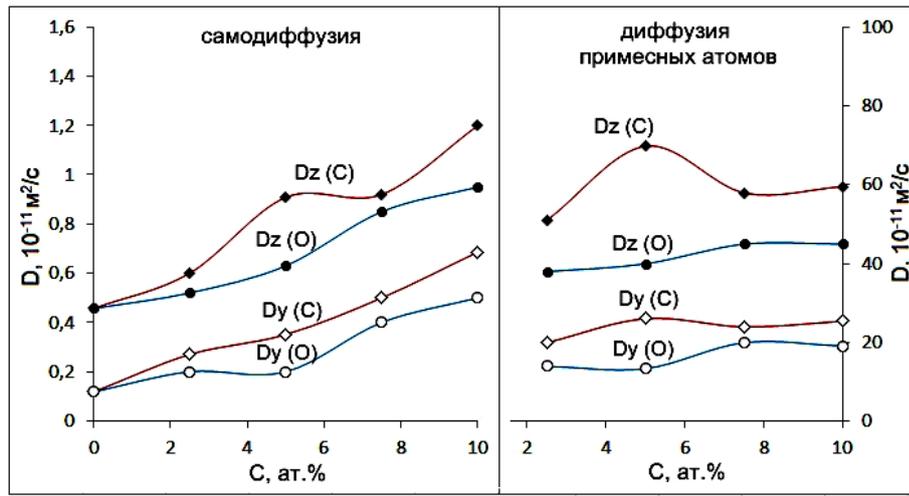


б)

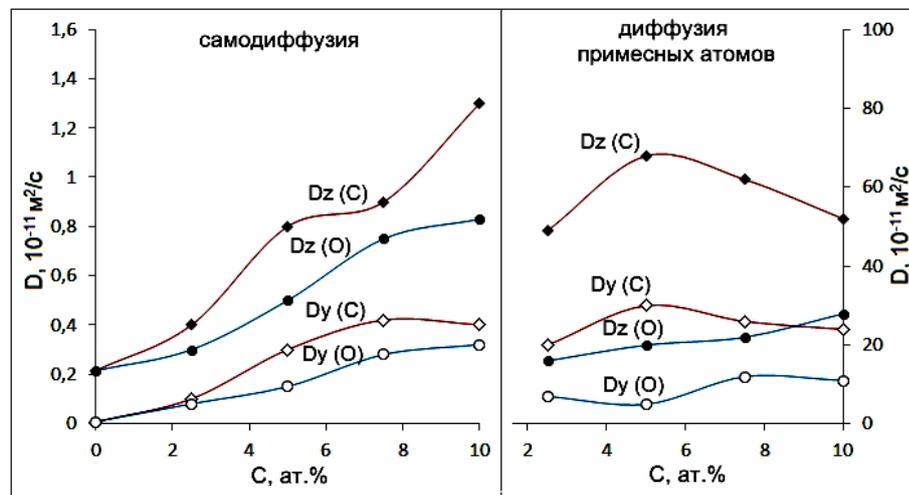


в)

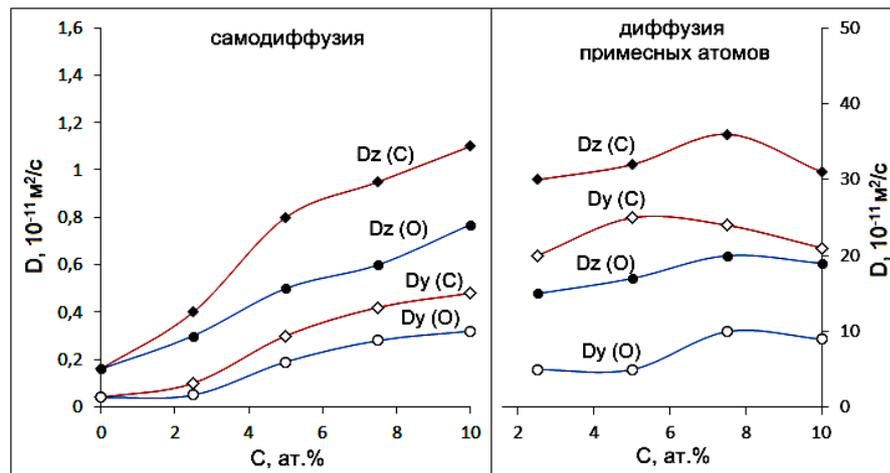
Рисунок 6.17 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 100 \rangle 30^\circ$ от концентрации примесных атомов C и O при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al.



а)



б)



в)

Рисунок 6.18 – Зависимости коэффициентов самодиффузии (левые графики) и диффузии примесных атомов (правые графики) вдоль осей Y и Z по малоугловым границам наклона $\langle 110 \rangle 30^\circ$ от концентрации примесных атомов C и O при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al

Коэффициенты диффузии вдоль большеугловых границ оказались ожидаемо выше, чем вдоль малоугловых, что согласуется с картинами атомных смещений (рисунок 6.9 и 6.10). Наиболее интенсивно диффузия протекала вдоль границ $\langle 100 \rangle$. Следует отметить, что в [56, 155] был получен аналогичный результат.

Введение примесей, как правило, приводило к значительному увеличению коэффициента самодиффузии по границам зерен с осью разориентации $\langle 110 \rangle$ (рисунок 6.15 и 6.18), что было обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникали дополнительные искажения и свободный объем. Атомы углерода оказались более подвижны в границах $\langle 110 \rangle$, чем атомы кислорода, что согласуется с энергиями активации их миграции вдоль ядер дислокаций (таблица 5.2).

Сравнительно небольшое увеличение интенсивности самодиффузии вследствие введения примесей наблюдалось также для малоугловых границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (рисунки 6.13 и 6.14). Следует отметить общую закономерность: чем меньше изначально граница зерен содержала свободного объема, тем сильнее было влияние примесей на самодиффузию вдоль нее.

Примесь углерода оказывала влияние на диффузию сильнее, чем кислород. Зачастую с ростом концентрации углерода в металле наблюдалось сначала увеличение коэффициента самодиффузии, затем снижение (рисунки 6.13, 6.14 и 6.16). При этом коэффициент диффузии атомов углерода, как правило, снижался с ростом концентрации примесных атомов. Такое поведение можно объяснить образованием агрегатов атомов углерода в процессе компьютерного эксперимента (рисунок 6.12). Образование на границе агрегатов атомов углерода приводило к снижению подвижности самих атомов углерода и, из-за частичного запираания границы, к снижению интенсивности самодиффузии.

Атомы кислорода оказывали меньшее влияние на диффузию по границам зерен, что, по-видимому, объясняется отсутствием тенденции к образованию агрегатов и меньшей деформацией кристаллической решетки вокруг примеси.

6.3 Миграция границ зерен в металлах

В общем случае под миграцией границ зерен понимают перемещение границ по нормали к ее поверхности. Этот процесс имеет решающее значение при развитии рекристаллизации, во многих фазовых превращениях [222, 278, 311]. Большинство данных по движению границ, влиянию типа границ и примесей на процессы миграции получено по результатам исследований процесса роста зерен [231]. Такие исследования позволяли получить только определенные усредненные значения и закономерности. Что не дает полного представления о физических особенностях процесса и не позволяет установить зависимость свойств границы от ее структуры, связь скорости миграции с ее кристаллогеометрическими характеристиками, влияние различных факторов на движение границы определенного типа, механизмы миграции разных границ и т.п.

В 70-е годы прошлого века [231, 278, 311] активно развиваются исследования движения одиночной границы, обеспечивающие получение более полных данных о механизмах миграции. В настоящее время установлены основные закономерности миграции границ зерен в зависимости от разных факторов. В то же время остается много малоизученных областей, а по ряду вопросов нет единого мнения, например по механизмам миграции на атомном уровне для разных типов границ, а также влиянию на кинетику миграции различных дефектов кристаллической структуры.

Руководствуясь основными положениями термодинамики границы зерен мигрируют, если при этом будет уменьшаться свободная энергия Гиббса. Соответственно движение границы является результатом действия на нее некоторой силы P . В теории рекристаллизации этот подход является общепринятым и его используют при анализе процессов миграции границ. Особенно необходимо выделить два типа движущих сил: запасенная энергия холодной деформации (при первичной рекристаллизации) и уменьшение суммарной энергии границ зерен. По данным [340] подвижность границ не зависит от характера силы P если она достаточно мала.

Скорость движения границ можно определить по соотношению

$$v = A \cdot P, \quad (6.2)$$

где P – суммарная движущая сила;

A – подвижность границы.

Подвижность определяется рядом факторов: типом и структурой границы, температурой, наличием различных дефектов, влияющих на миграцию границы [231, 341, 342] и при достаточно больших значениях движущей силы может зависеть от P . Для небольших интервалов температурная зависимость подвижности границы соответствует уравнению Аррениуса [231]

$$A = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (6.3)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель;

H – энергия активации миграции.

Экспериментальные исследования [231, 343 – 345] на аттестованных границах в бикристаллах показали, что в большинстве случаев на температурной зависимости подвижности присутствует до 2 – 3 интервалов с различными энергией активации миграции и предэкспоненциальным множителем (рисунок 6.19). Для высокотемпературной области характерна более низкая энергия активации. Изменения энергий активаций обусловлены ориентационными параметрами границы и концентрациями примесных и других дефектов, однако механизмы и закономерности этого влияния в настоящее время до конца не изучены. Характерно, что для ряда специальных границ в цинке [345] зафиксирован эффект безактивационного (атермического) движения границы при высоких температурах.

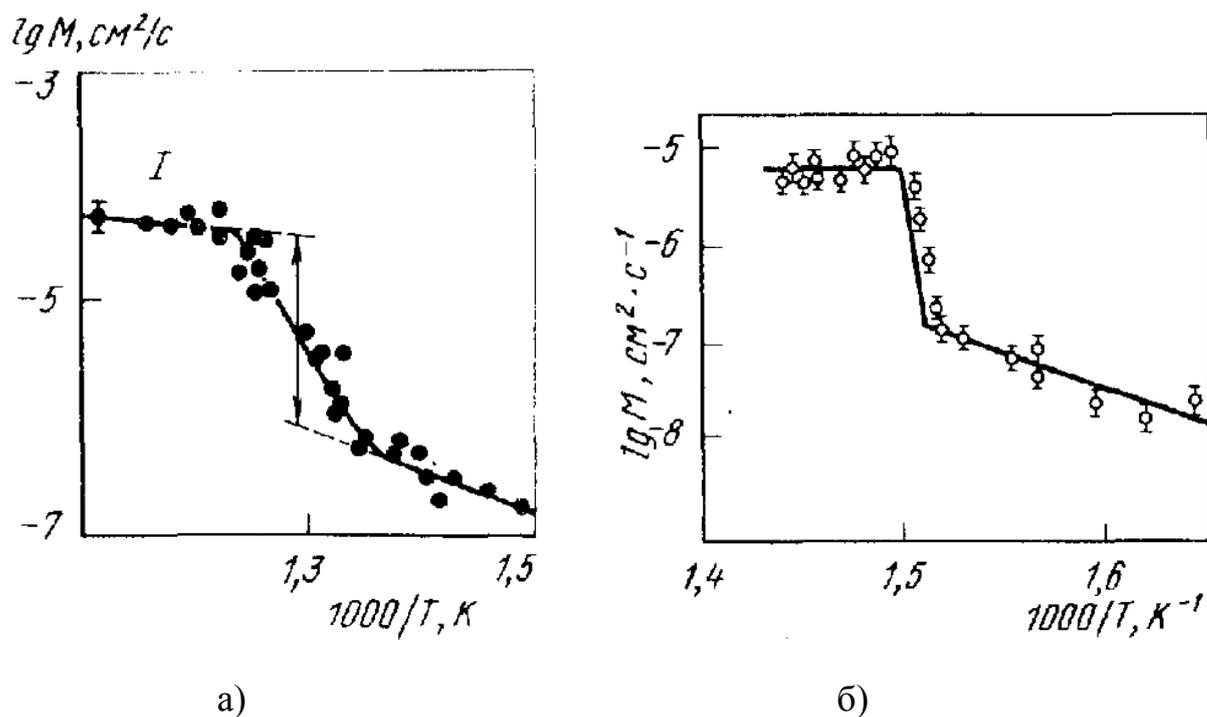


Рисунок 6.19 – Температурные зависимости подвижности границ наклона:
 а) $\langle 111 \rangle 38^\circ$ в алюминии [342]; б) $\langle 11\bar{2} \rangle 86^\circ$ в цинке высокой чистоты [345]

По результатам ряда исследований, проведенных на металлах с кубической и гексагональной кристаллической решеткой, установлено, что с ростом угла разориентации зерен подвижность границ имеет тенденцию к увеличению (рисунок 6.20). При этом наблюдается выраженная немонотонность зависимостей подвижности или энергии активации от угла разориентации. По мнению многих исследователей [222, 344] это явление связано с проявлением свойств специальных границ и влиянием различных примесей на подвижность границ [317], сорбция которых к границами в значительной степени зависит от угла разориентации зерен.

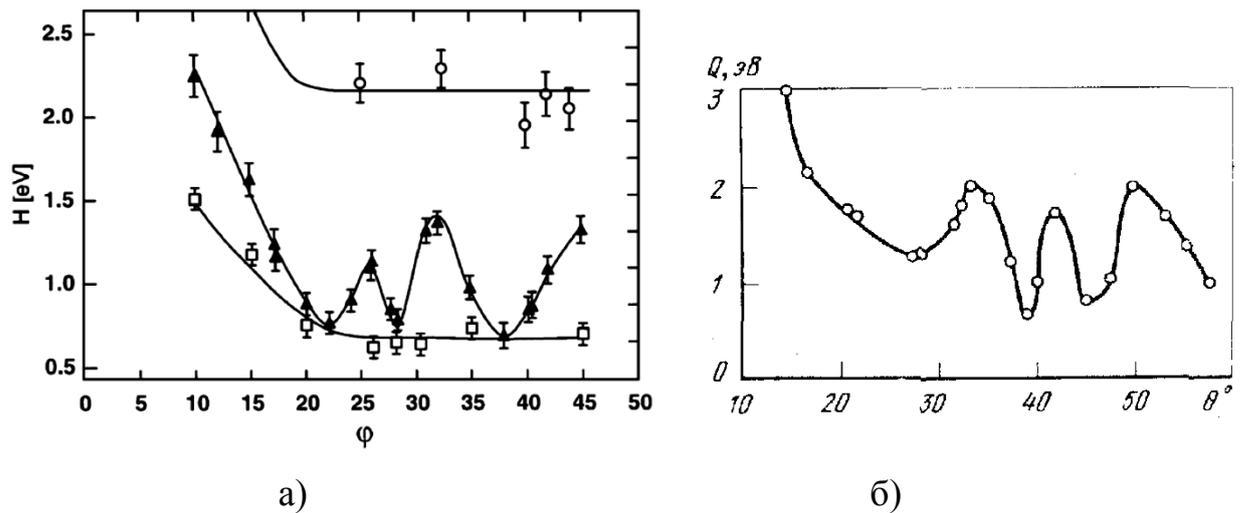


Рисунок 6.20 – Ориентационные зависимости энергии активации миграции:

а) границ наклона $\langle 100 \rangle$ в Al разной чистоты (\square – 99,9995 ат.%,

\blacktriangle – 99,9992 ат.%, \circ – 99,98 ат.%) [346];

б) границ наклона $\langle 111 \rangle$ в Al высокой чистоты [347]

Наиболее подвижными границами в металлах с ГЦК решеткой, по сравнению со всеми другими, являются границы наклона $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 38° [348 – 350]. На рисунке 6.21, представленном в работе [350], приведены зависимости удельной подвижности границ наклона $\langle 111 \rangle$ в алюминии в зависимости от угла разориентации и наличия разных примесей. Этот рисунок наглядно демонстрирует, что при угле разориентации, близком к 38° , подвижность границ $\langle 111 \rangle$ максимальна. Влияние примесей при этом фактически не прослеживается, что противоречит данным [346], представленным на рисунке 6.20(a).

Гидростатическое давления так же является важным фактором, оказывающим влияние на подвижность границ. В работе [351] авторами установлен эффект снижения подвижность границ при повышении давления. Характерно, что для произвольных границ этот эффект проявляется сильнее, чем для специальных.

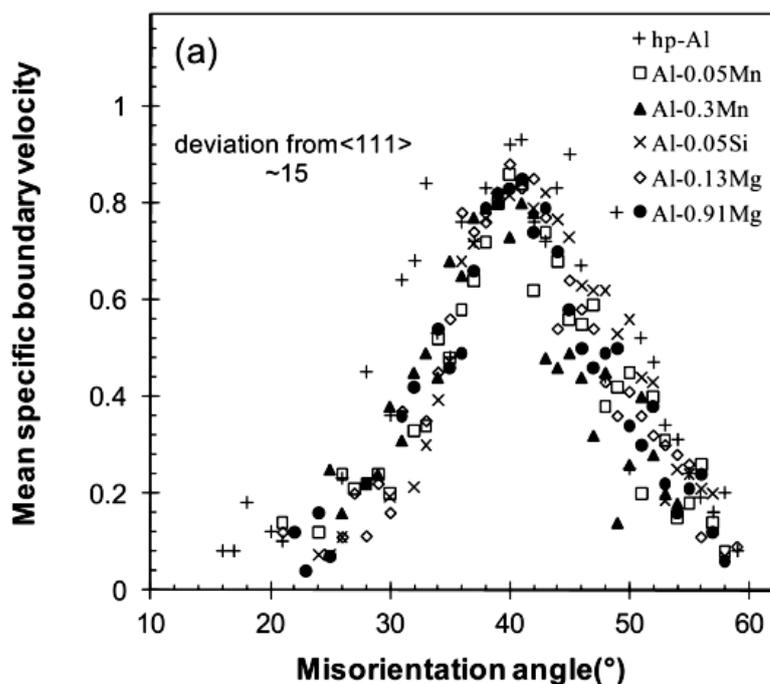


Рисунок 6.21 – Зависимости удельной подвижности границ наклона $\langle 111 \rangle$ в Al от угла разориентации и наличия различных примесей [350]

В реальных условиях в металлах миграция границ зерен происходит при взаимодействии с дефектами решетки: дислокациями, вакансиями, примесями. Увеличение концентрации вакансий способствует ускорению миграции границ зерен [222]. Характерно, что мигрирующая граница не только поглощает вакансии в процессе миграции, но и испускает их [222].

Для примесных атомов границы зерен служат одними из эффективных ловушек или стоков. По аналогии с дислокациями, примесные атомы, закрепляясь на границах, значительно тормозят их миграцию, препятствуют развитию роста зерен и рекристаллизации [1, 13, 80 – 82, 249]. Примесные атомы, выделяясь на границах, могут образовывать частицы фаз внедрения, карбиды, нитриды, оксиды, являющиеся эффективными стопорами для границ. С участием кислорода этот процесс называют «внутренним окислением» [1]. Характерно, что даже весьма малые концентрации примесей являются причиной существенного падения скорости миграции. В частности, как видно из рисунка 6.20 а, присутствие в Al всего 0,02 % примесей повлекло рост энергии миграции в

несколько раз. В то же время в ряде случаев [1] диффузионные процессы примесных атомов вдоль границ, провоцируют миграцию, ускоряя ее.

По аналогии с дислокациями границы зерен формируют вокруг себя облака (атмосферы примесей, идентичные атмосферам Коттрелла) [83]. Вследствие образования облака примесей миграционная подвижность границ существенно снижается, поскольку, как и в случае дислокаций, необходима дополнительная энергия, обеспечивающая отрыв границы от облака. Для отрыва от примесной атмосферы необходимы достаточно высокие температуры и скорости миграции границ. После отрыва движение границ ускоряется. При относительно малых скоростях миграции границы способны частично увлекать за собой примесные атомы, диффундирующие вместе с мигрирующей границей [83, 84].

В настоящее время атомный механизм миграции границ является областью активных исследований и содержит ряд вопросов по которым у ученых нет единого мнения. В частности нет однозначного ответа на вопрос посредством чего реализуется движение границ: вследствие единичных или групповых переходов атомов. Гипотеза о единичных переходах предполагает, что элементарный акт базируется на некоррелированных перескоках из одного зерна в другое отдельных атомов через границу. При групповых переходах считается, что под действием термически активированного события через границу переходит сразу группа атомов. При групповых переходах энергия активации и значения предэкспоненциального множителя значительно выше, чем при единичных переходах.

В работе [344] отмечено, что необходимо различать два вида, имеющих принципиальные отличия групповых переходов, кооперативного и коллективного. Групповой кооперативный переход атомов из зерна в зерно обусловлен коррелированным последовательным смещением группы атомов, каждый из которых смещается на относительно небольшое расстояние. В таком случае энергия активации должна иметь низкие значения. Коллективный переход атомов через границу сопровождается одновременным переходом целой группы атомов.

В таком случае, для механизма характерны повышенные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

В основе представлений о миграции границ лежит концепция движения зернограничных дефектов типа дислокаций и ступенек, служащих собственными элементами структуры границ [222]. В частности, в модели Глейтера [278] принято, что миграция границ реализуется посредством эмиссии атомов со ступенек на поверхности уменьшающегося зерна и абсорбции этих же атомов ступеньками растущего зерна (процесса, очевидно, протекают на изломах ступенек). В результате происходит перемещение ступеньки вдоль поверхности обоих зерен, аналогично тому, как осуществляется при росте кристалла из газовой фазы.

Модели ступенек и дислокаций не нашли однозначного экспериментального подтверждения [344, 351]. Более того, результаты ряда работ [351] опосредовано подтверждают корректность групповых моделей перехода атомов. Несмотря на это научная проблема разработки удовлетворительных атомных механизмов миграции границ до настоящего времени не решена.

Высокий интерес к проблеме миграции границ зерен хотя и продвинул ученых в понимании механизмов этого явления, однако не снял всех разногласий и не решил имеющихся противоречий. Существует мнение, что малоугловые границы наклона мигрируют посредством комбинированного действия механизмов скольжения и переползания зернограничных дислокаций [348]. Авторы [352, 353] на основе проведенных исследований приходят к выводу, что переползание зернограничных дислокаций служит основным механизмом миграции границ наклона. В то же время границы наклона $\langle 111 \rangle$ обладают самой высокой подвижностью, а границы наклона $\langle 100 \rangle$ мигрируют значительно медленнее [348 – 350, 353], но плотность порогов на зернограничных дислокациях в границах $\langle 100 \rangle$ выше [56, 155], соответственно переползание должно проходить интенсивнее, чем в границах $\langle 111 \rangle$. В связи с этим механизмы миграции и причины такого значительного отличия подвижности границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ до конца не установлены.

Известно [222, 346, 348 – 350], что малоугловые границы по сравнению с большеугловыми мигрируют медленнее, но в части энергии активации миграции границ до настоящего времени нет единого мнения. В работах [222, 346] утверждается, что с ростом угла разориентации в диапазоне малоугловых границ энергия активации фактически монотонно уменьшается. В то же время экспериментальные данные [353, 354] по миграции границ наклона свидетельствуют, что малоугловые границы с одной и той же осью разориентации обладают практически одинаковой энергией активации миграции в широком диапазоне углов разориентации. Это косвенно подтверждает одинаковый элементарный механизм миграции этих границ.

Такие принципиальные разногласия в понимании механизма и значениях энергии активации миграции формируют запрос на новые исследования этой научной проблемы посредством четко аттестованных границ зерен.

6.3.1 Моделирование миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в никеле

В настоящей диссертации в основе исследований миграции границы зерен наклона лежит методика, разработанная и получившая развитие в работах [348, 355]. Следуя методике, создается четко аттестованная граница имеющая форму петли или арки (рисунок 6.22 четная пунктирная линия). Причиной направленного перемещения границы в сторону уменьшения ее площади служит сила натяжения границы, которая, по аналогии с поверхностным натяжением, возникает вследствие стремления границы минимизировать свою энергию. В рассматриваемой модели сила, приводящая к миграции, и скорость миграции границы постоянны в течение всего процесса движения границы и плавно уменьшаются лишь к концу компьютерного эксперимента.

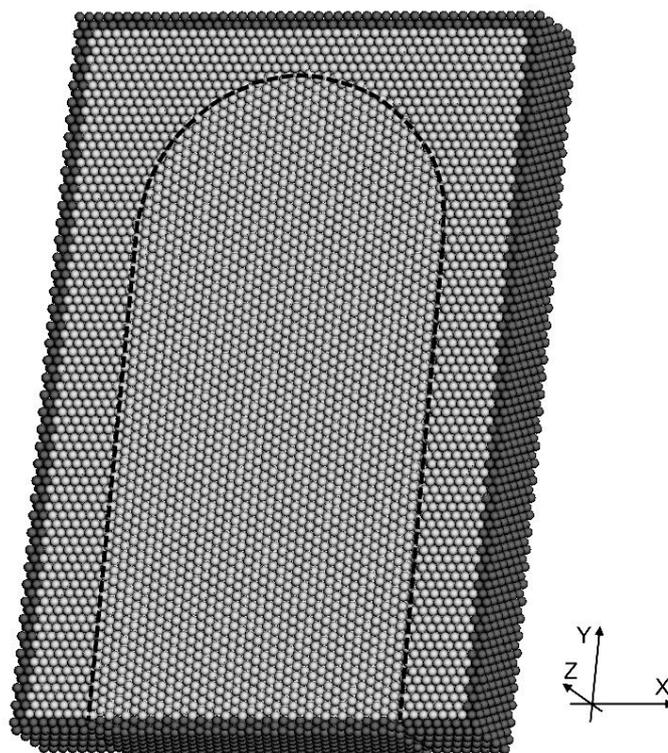


Рисунок 6.22 – Схема расчетного блока для моделирования миграции границы наклона $\langle 111 \rangle 30^\circ$ (темно-серые атомы по краям расчетного блока неподвижны при компьютерном эксперименте – жесткие граничные условия)

В работах [356 – 358] аналогичная модель использована для моделирования миграции тройного стыка границ зерен посредством метода молекулярной динамики. В работах [357, 358] моделирование реализовано в двумерной модели. В части механизма миграции границ зерен, в частности малоугловых, двумерная и трехмерная модели отличаются принципиально. В двумерной модели зернограничные краевые дислокации не имеют порогов периодически расположенных вдоль ядер дислокаций. В то время как именно они играют важную роль в зернограничных процессах, в частности диффузии [155]. В связи с этим было принято решение разработать трехмерный расчетный блок в молекулярно-динамической модели в форме пластины толщиной 12 атомных плоскостей (рисунок 6.22). Такой толщины достаточно для возникновения эффектов, вызванных порогами на зернограничных дислокациях. Расчетный блок Ni для границ наклона $\langle 111 \rangle$ имел высоту 18,0 нм, ширину 12,0 нм и толщину 2,4 нм, а $\langle 100 \rangle$ 18,2 нм, 12,1 нм и 2,2 нм соответственно. Блоки содержали порядка

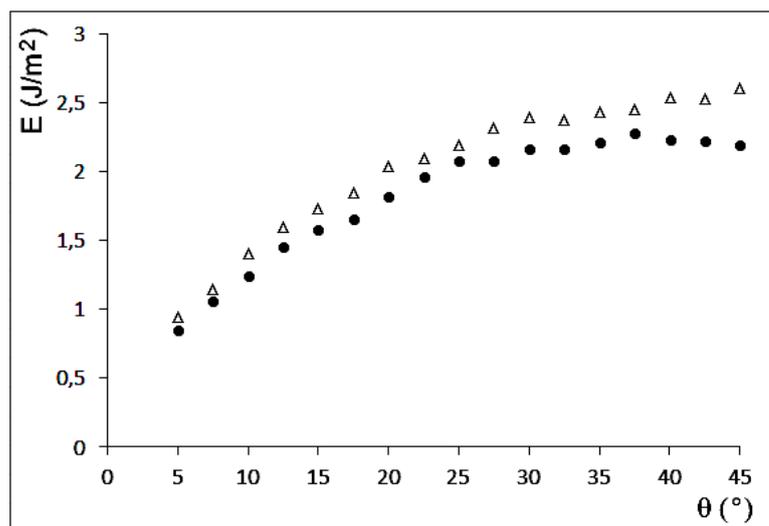
50000 атомов. Вдоль оси Z (рисунок 6.22) симитировано бесконечное повторение структуры, заданы периодические граничные условия. На краю расчетного блока границы зерен зафиксированы, это является условием сохранения ориентации кристаллической решетки двух разных зерен на границе блока. По осям X и Y границы блока (рисунок 6.22, выделены темно-серым цветом) жестко закреплены для фиксации заданной разориентации зерен.

На рисунке 6.23 представлены зависимости энергии границ зерен наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и скорости их миграции в Ni при температуре 1700 K в зависимости от угла разориентации. Границы наклона с осью разориентации $\langle 110 \rangle$, ввиду их принципиального отличия от границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, рассматривались нами отдельно. Описание моделирования их миграции приведено ниже в п. 6.3.2.

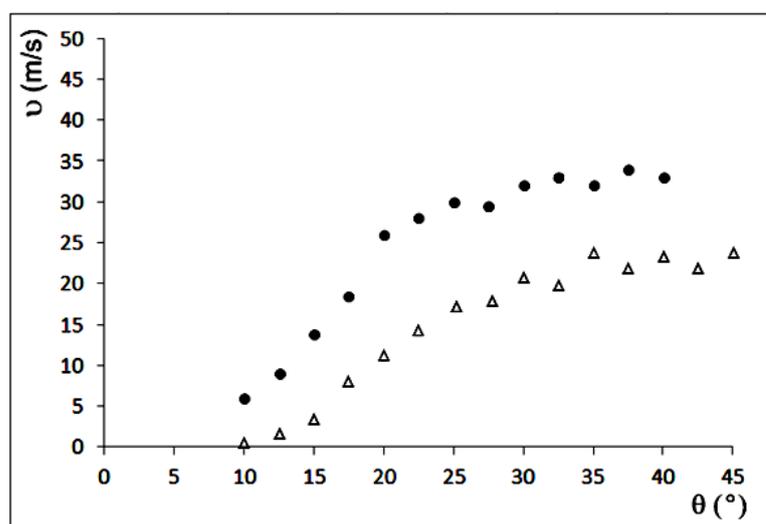
Энергию границ зерен определяли как отношение разности энергий расчетного блока с границей и такого же числа атомов в идеальном кристалле к площади границы. Перед расчётом энергии проводилась релаксация структуры.

Энергия границы зерен представляет собой величину, имеющую некоторую погрешность из-за наличия в границе зерен различных дефектов. Кроме геометрически обязательных дефектов (зернограничных дислокаций в малоугловых границах), границы могут содержать равновесные и неравновесные (избыточные) дефекты. Такое разнообразие дефектов, в совокупности с искривленностью границ, может вносить погрешность в определение энергии. В настоящей работе рассчитывалась энергия границ, миграция которых далее исследовалась в модели.

Натяжение границ зерен пропорционально их энергии. Из рисунка 6.23 а видно, что с ростом угла разориентации увеличивается энергия и натяжение. Для большеугловых границ энергия примерно одинакова, это, по данным ряда исследователей характерно, для широкого класса большеугловых границ и границ смешанного типа. В связи с этим большинство углов между границами в тройных стыках близки к 120° [359, 360].



а)



б)

Рисунок 6.23 – Энергия границ наклона $\langle 100 \rangle$ (треугольные белые маркеры) и $\langle 111 \rangle$ (круглые черные маркеры) (а) и скорость их миграции (б) при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации θ в Ni

Определение скорости миграции границ зерен проведено при температуре 1700 К, близкой к температуре плавления Ni. Миграция границ с углом разориентации выше 10° происходила с высокой скоростью, достаточной для измерения в молекулярно-динамической модели. Скорость миграции в процессе моделирования оставалась фактически постоянной. Это обеспечивало ее определение как отношения перемещения верхней части границы (рисунок 6.22) ко времени молекулярно-динамического эксперимента.

Угол разориентации зерен θ варьировался от 10° до 45° (максимальный угол разориентации) для границ $\langle 100 \rangle$ и до 40° для границ $\langle 111 \rangle$. В случае границ $\langle 111 \rangle$ учитывали, что наибольшей подвижностью, по данным [348 – 350], обладают границы наклона $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 38° . Скорость миграции границ возрастает с ростом угла разориентации. Это является известной закономерностью [222, 348].

Из графиков, представленных на рисунке 6.23 (б) видно, что, границы $\langle 100 \rangle$ мигрируют медленнее границ $\langle 111 \rangle$. Скорость их миграции, при тех же условиях, примерно в 1,5 – 2 раза меньше скорости миграции границ $\langle 111 \rangle$.

На рисунке 6.24 представлены примеры атомных смещений в процессе миграции границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 20° . Смещения (более 0,1 нм) показаны в виде отрезков, соединяющих начальные и конечные положения атомов. Из рисунков хорошо видно, что атомные смещения при миграции рассматриваемых границ имеют характерные вид и форму: для границ $\langle 100 \rangle$ – сетка с квадратными ячейками, для границ $\langle 111 \rangle$ – сетка с шестиугольными ячейками. Несмотря на относительно большой угол разориентации, достигающий 20° , характерный для большеугловых границ (в которых не выделяют отдельные зернограницные дислокации), при миграции малоугловых границ смещения атомов имели такой же вид, но отличались большим размером ячеек, который уменьшался с увеличением угла разориентации. При углах выше $25 - 30^\circ$ рассмотреть упорядоченную сетку атомных смещений становилось затруднительно.

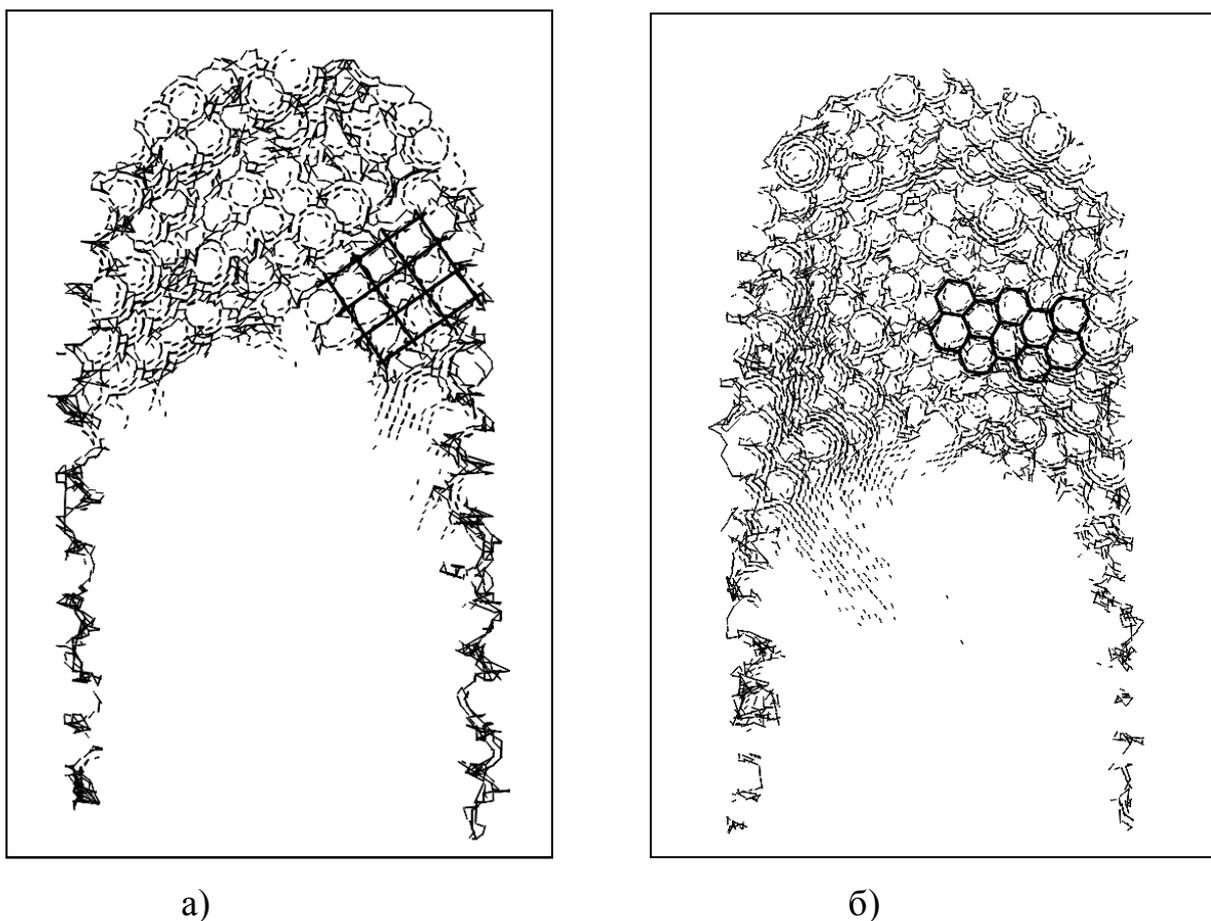


Рисунок 6.24 – Атомные смещения (больше 0,1 нм) в процессе миграции границ наклона $\langle 100 \rangle 20^\circ$ (в течение 540 пс) (а) и $\langle 111 \rangle 20^\circ$ (в течение 300 пс) (б) в Ni при температуре 1700 К

Для обоснования механизма возникновения сеток атомных смещений при миграции малоугловых границ наклона, рассмотрим дислокации в границах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Краевые зернограничные дислокации в них отличаются от обычных, внутризеренных. В первую очередь они парные (рисунок 6.25). На малоугловых границах обрываются атомные плоскости, принадлежащие кристаллическим решеткам с разной ориентацией. Этим, принадлежащим разным зернам оборванным атомным полуплоскостям, энергетически выгодно объединение в один дефект, представляющий собой зернограничную дислокацию. В отличие от обычных зернограничные дислокации в границах наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ имеют высокую плотность изломов, зависящую от ориентации плоскости границы и направления оси разориентации. Для нашего случая важно первое

обстоятельство и способность парных дислокаций расщепляться. В границах $\langle 111 \rangle$ дислокации могут расщепляться с реакцией $1/2[1\bar{1}0] \rightarrow 1/6[2\bar{1}\bar{1}] + 1/6[1\bar{2}1]$, а в границах $\langle 100 \rangle - 1[0\bar{1}0] \rightarrow 1/2[0\bar{1}1] + 1/2[0\bar{1}\bar{1}]$ [56, 155].

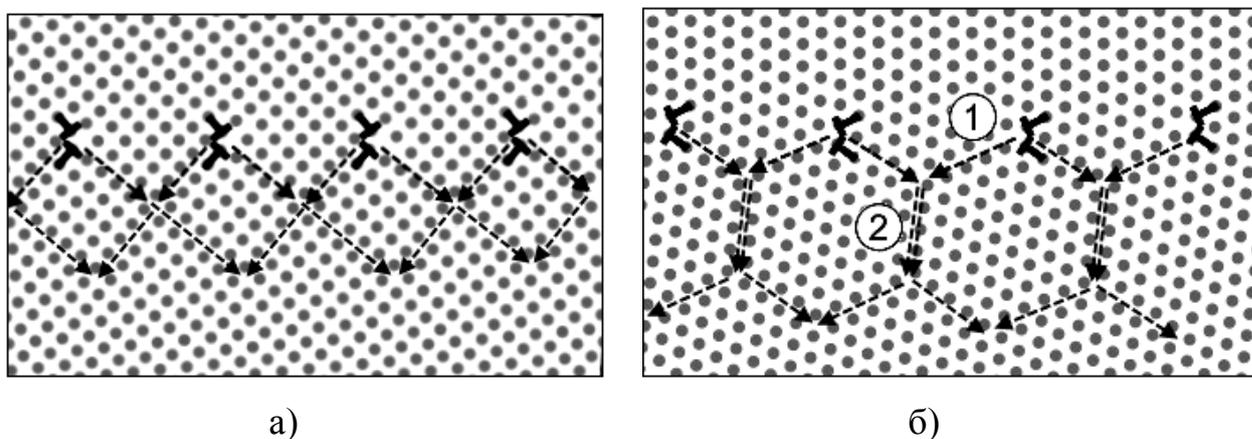


Рисунок 6.25 – Схема механизма миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в моноатомной плоскости: а) граница $\langle 100 \rangle$ 10° – смена дислокаций-партнеров; б) граница $\langle 111 \rangle$ 7° : 1 – смена дислокаций-партнеров, 2 – совместное скольжение парных дислокаций

Анализ динамики атомного механизма миграции малоугловых границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ показал, что парные зернограничные дислокации в процессе движения границы расщепляются со сменой дислокаций-партнеров. В результате возникают зигзагообразные смещения атомов, например, на боковых границах на рисунок 6.24. Причем расщепленные дислокации скользят, фактов переползания не установлено.

Миграция малоугловых границ реализуется посредством расщепления и смены дислокаций-партнеров. Из рисунка 6.24 (а) видно, что при миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ в результате работы данного механизма смещения атомов образуют сетку с квадратными ячейками. В случае миграции границ $\langle 111 \rangle$, помимо указанного, присутствует механизм совместного скольжения парных зернограничных дислокаций (2 на рисунке 6.25 б). Парные дислокации границ $\langle 111 \rangle$, в отличие от зернограничных дислокаций границ $\langle 100 \rangle$, имеют общие плоскости скольжения, вдоль которых они могут скользить

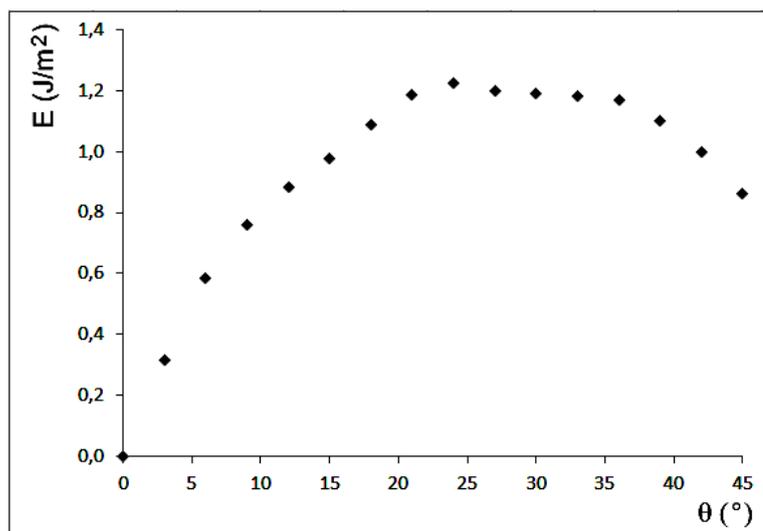
со сравнительно низкой энергией активации. При миграции границ $\langle 111 \rangle$ зафиксировано комбинированное действие обоих механизмов: совместное скольжение парных зернограницных дислокаций и их расщепление со сменой дислокаций-партнеров. В процессе миграции в зерне, куда двигалась граница, образуются симметричные участки, которые путем поворота «подстраиваются» под структуру другого зерна. По этому при миграции границ $\langle 111 \rangle$ ячейки сетки атомных смещений имеют гексагональную форму.

6.3.2 Моделирование миграции границ наклона $\langle 110 \rangle$ в никеле

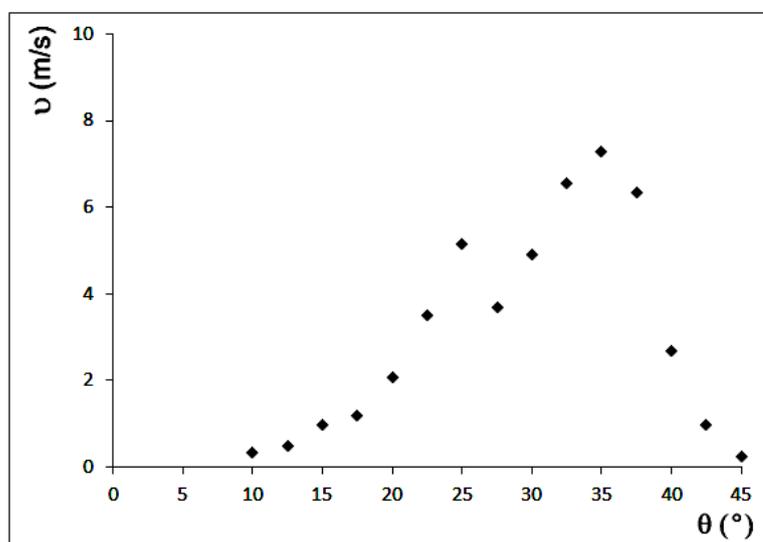
Границы наклона с осью разориентации $\langle 110 \rangle$, как уже говорилось выше в п. 6.2, значительно отличаются от границ наклона с другими осями по структуре и диффузионным свойствам. Выше было показано, что границы $\langle 110 \rangle$ обладают сравнительно низкой диффузионной проницаемостью и высокой анизотропией диффузии даже в случае большеугловых границ. Зернограницные дислокации в данных границах не содержат изломов. В связи с этим, по всей видимости, они содержат меньше свободного объема, а их энергия существенно ниже энергии границ $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ при тех же углах разориентации (рисунок 6.26 а). Полученные значения хорошо согласуются с результатами других авторов [361, 362].

Миграция границ наклона $\langle 110 \rangle$ протекала почти на порядок медленнее, чем границ $\langle 111 \rangle$, которые являются самыми «быстрыми» из рассмотренных. Продолжительность моделирования миграции границ $\langle 110 \rangle$ составляла, как правило, несколько тысяч пикосекунд.

На рисунке 6.26 (б) изображена зависимость скорости миграции границ наклона $\langle 110 \rangle$ в Ni от угла разориентации при температуре 1700 К. До угла 20° миграция протекала очень медленно. Пик скорости наблюдался для большеугловых границ от 20° до 37° . Дальше скорость опять падала, снижаясь почти до нуля при угле разориентации 45° .



а)



б)

Рисунок 6.26 – Энергия границ наклона $\langle 110 \rangle$ (а) и скорость их миграции (б) при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации θ в Ni

На рисунке 6.27 представлены примеры атомных смещений в процессе миграции границ $\langle 110 \rangle$ с углами разориентации 15° и 25° . Отчетливо видна аналогия механизмов миграции всех рассмотренных границ наклона. При миграции в том зерне, в сторону которого происходит миграция, образуются упорядоченно поворачивающиеся на угол разориентации области, размер которых зависит от угла разориентации и для малоугловых границ равен расстоянию между соседними дислокациями. Форма этих областей или ячеек близка к окружности, но с учетом кристаллографической упаковки плоскости, перпендикулярной оси разориентации.

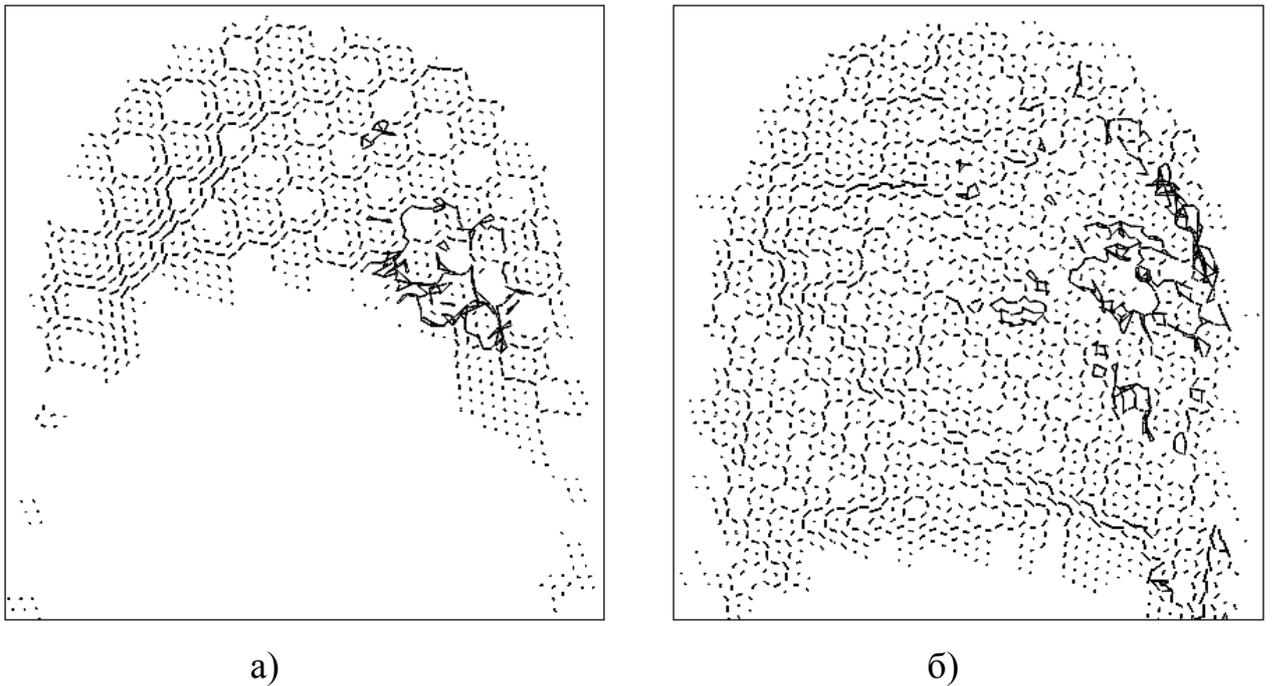


Рисунок 6.27 – Атомные смещения (больше 0,08 нм) в процессе миграции границ наклона $\langle 110 \rangle 15^\circ$ (в течение 3000 пс) (а) и $\langle 110 \rangle 25^\circ$ (в течение 1500 пс) (б) в Ni при температуре 1700 К

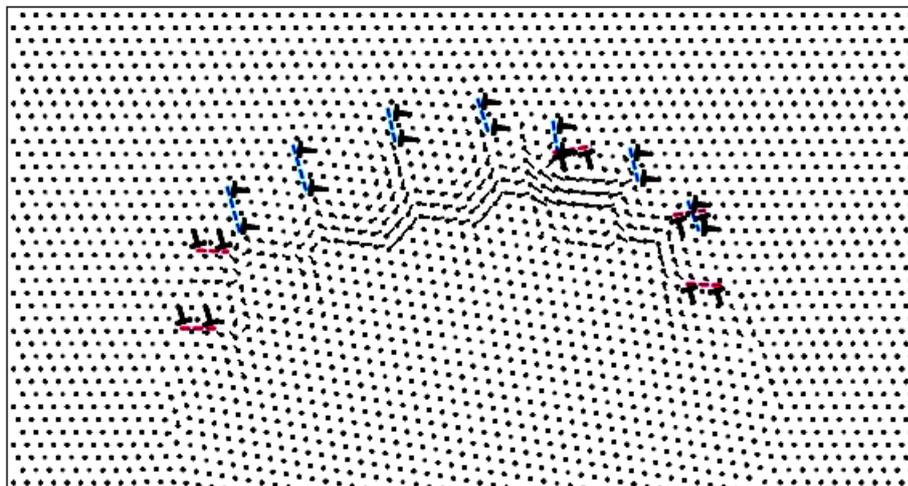


Рисунок 6.28 – Атомные смещения в процессе миграции границы наклона $\langle 110 \rangle 10^\circ$ (в течение 4000 пс) с указанием первоначального положения зернограничных дислокаций

Дислокации в малоугловых границах $\langle 110 \rangle$ отличаются от дислокаций в границах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ не только тем, что не содержат изломов, но и тем, что не все они являются парными. В границах $\langle 110 \rangle$ так же присутствуют два разных

набора дислокаций (на рисунке 6.28 дефекты упаковки между частичными дислокациями двух разных наборов зернограничных дислокаций показаны разными цветами), но они не всегда объединяются, как это часто имеет место в границах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Такие объединенные дислокации, как можно видеть на рисунке 6.28, оказались менее подвижными при миграции границы. В основном, миграция протекала с участием одиночных дислокаций. На приведенном примере они скользили вниз, но потом происходил согласованный сдвиг (наиболее интенсивные атомные смещения в горизонтальном направлении), приводящий к повороту шестиугольных областей на угол разориентации. Этот согласованный сдвиг, очевидно, является кооперативным и не содержит элементов диффузии. Возможно, здесь можно говорить о переползании дислокаций, но оно, следует еще раз подчеркнуть, кооперативное, согласованное, а не диффузионной природы.

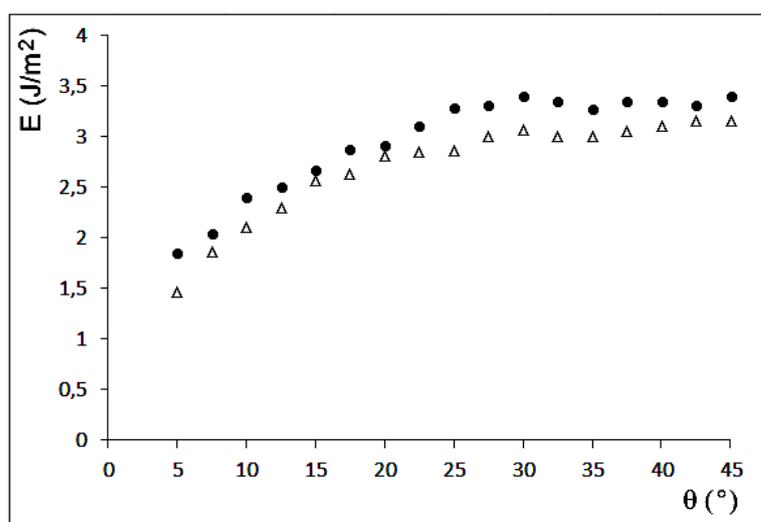
6.3.3 Миграция границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al

Проведены исследования миграции границ для интерметаллида Ni_3Al , имеющего ГЦК решетку и упорядочение по типу $L1_2$. Ni_3Al имеет ряд уникальных особенностей в числе которых положительная температурная зависимость предела текучести и высокая термостабильность (температура фазового перехода порядок-беспорядок находится выше температуры плавления) [363, 364]. Обладая такими свойствами Ni_3Al находит применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов.

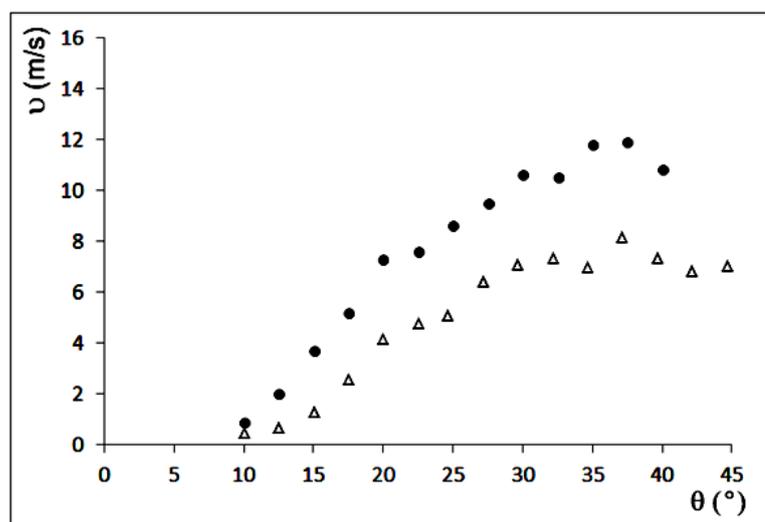
На рисунке 6.29 а представлены зависимости энергии границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ от угла разориентации в Ni_3Al . Видно, что энергия границ почти в 1,5 раза выше, чем в Ni . Такое влияние оказывает эффекта разупорядочения, увеличения при разориентации зерен доли связей Ni-Ni и особенно Al-Al , имеющих по сравнению со связью Ni-Al меньшую энергию.

На рисунке 6.29 б представлены скорости миграции границ в Ni_3Al в зависимости от угла разориентации. Скорость миграции границ в интерметаллиде Ni_3Al при температуре 1700 К, несмотря на более высокую энергию границ, а

следовательно и силу их натяжения, значительно ниже (почти в 3 раза) по сравнению с Ni. Очевидно, это связано дополнительными затратами энергии на разупорядочение и разрыв связей Ni-Al при движении границ в Ni₃Al. На рисунке 6.30 а представлен пример образования разупорядоченной области позади мигрирующей границы $\langle 111 \rangle 20^\circ$. Из рисунка видно, что порядок не успевает восстановиться, в данном случае процесс упорядочения протекает гораздо медленней, чем миграция границы.



а)



б)

Рисунок 6.29 – Энергия границ наклона $\langle 100 \rangle$ (треугольные белые маркеры) и $\langle 111 \rangle$ (круглые черные маркеры) (а) и скорость их миграции (б) при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации θ в интерметаллиде Ni₃Al

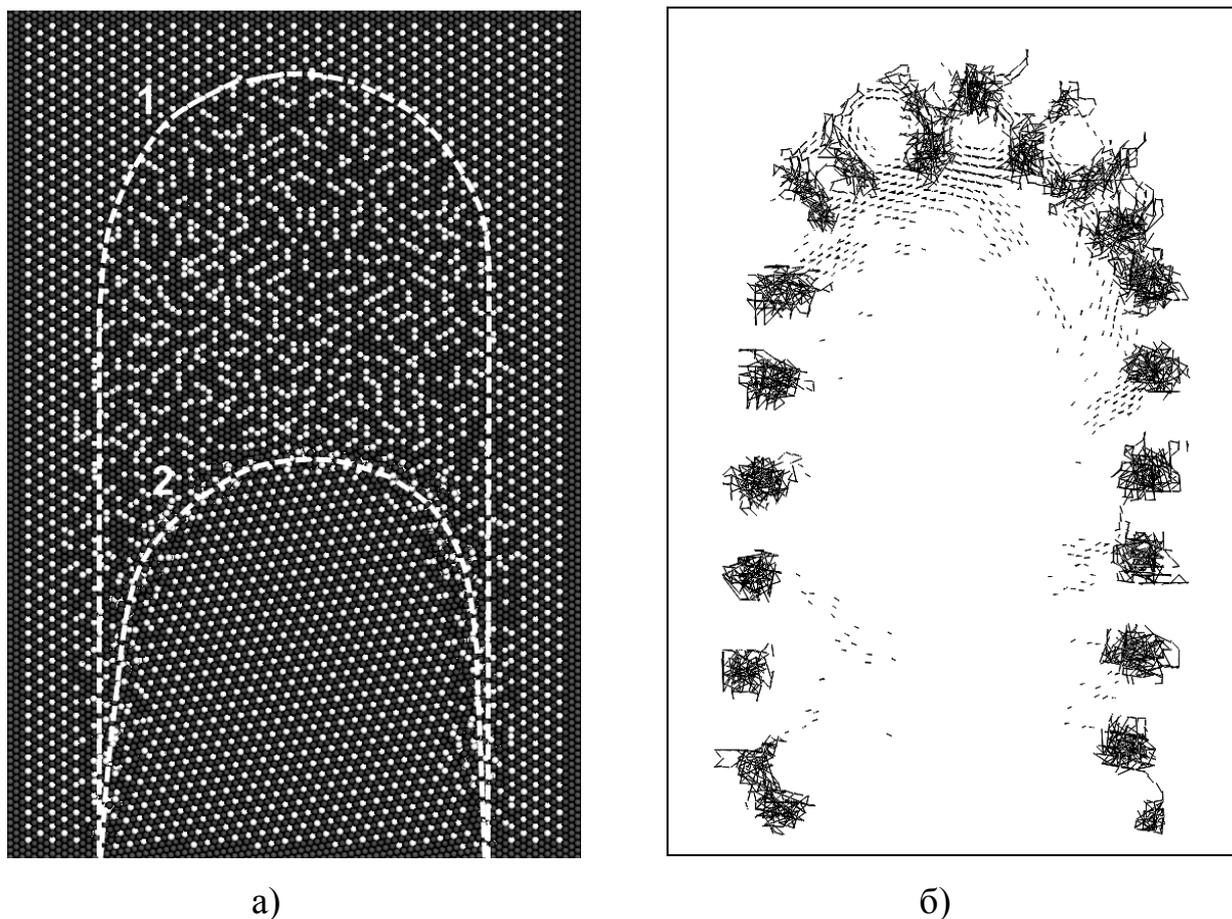


Рисунок 6.30 – Особенности миграции границ зерен в интерметаллиде Ni_3Al :
 а) образование разупорядоченной области позади движущейся границы (1 – начальное положение границы, 2 – текущее положение) при миграции границы наклона $\langle 111 \rangle 20^\circ$ при температуре 1700 К в течение 1000 пс;
 б) «трубчатая» самодиффузия вдоль ядер зернограницных дислокаций в процессе миграции границы $\langle 100 \rangle 10^\circ$ в течении 4000 пс

Границы $\langle 100 \rangle$ в Ni_3Al как и в Ni , имеют в 1,5 – 2 раза меньшую подвижность, чем границы $\langle 111 \rangle$ (рисунок 6.29 б). В целом механизм миграции малоугловых границ в Ni_3Al аналогичен Ni . Однако существенным отличием является больший, вследствие невысокой скорости миграции границ в Ni_3Al , вклад диффузионных смещений атомов в процессе миграции. На рисунке 6.30 б представлен пример атомных смещений в результате «трубчатой» диффузии (диффузии вдоль ядер зернограницных дислокаций) в процессе миграции малоугловой границы $\langle 100 \rangle 10^\circ$. На рисунке отчетливо видны типичные атомные

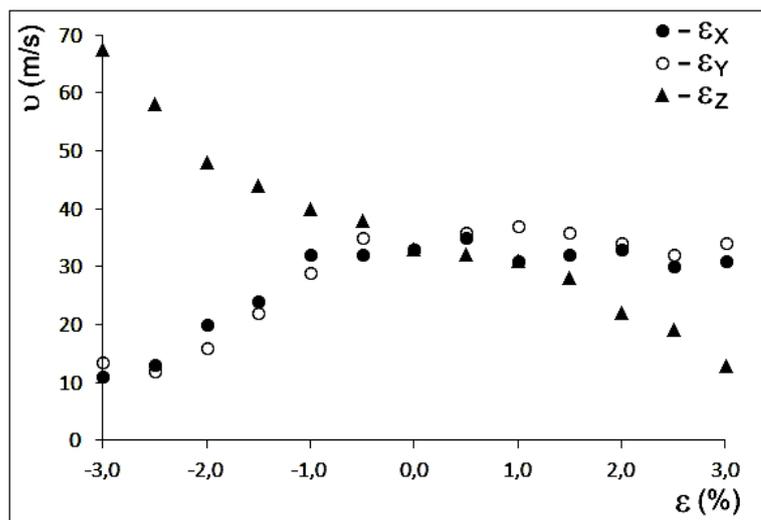
смещения вблизи зернограницных дислокаций, ядра которых расположены перпендикулярно рисунку (некоторый радиус этих смещений дает представление о колебании положений ядер дислокаций).

6.3.4 Миграция границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в никеле в условиях одноосной деформации

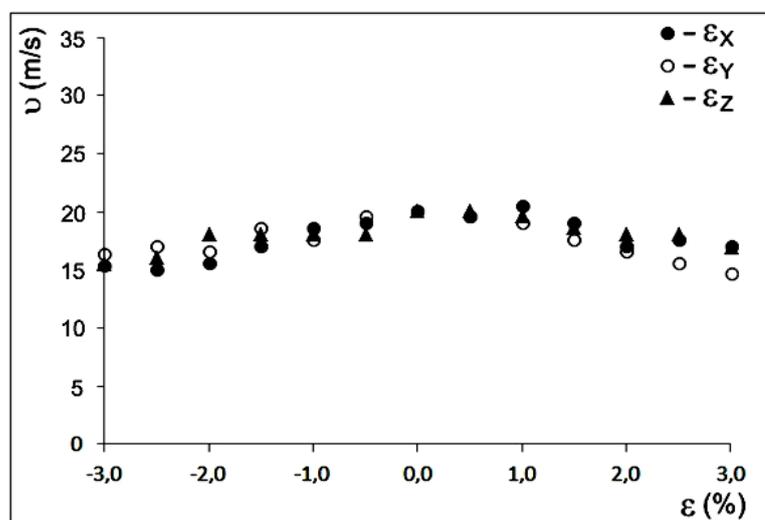
В настоящей работе также было проведено исследование влияния одноосной деформации на скорость миграции границ зерен в никеле. Одноосная деформация в модели задавалась в начале компьютерного эксперимента путем изменения соответствующих межатомных расстояний вдоль одной из осей.

На рисунке 6.31 приведены полученные в модели зависимости скорости миграции границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ с углом разориентации 30° от степени деформации отдельно вдоль осей X, Y и Z. Деформация рассматривалась упругая: от 3% одноосного сжатия (отрицательные значения ε на рисунок 6.31) до 3% растяжения (положительные значения). В молекулярно-динамической модели при данных значениях деформации пластические сдвиги не инициировались.

В первую очередь, следует обратить внимание на то, что почти во всех случаях, как при упругой деформации сжатия, так и при растяжении, скорость миграции рассматриваемых границ замедлялась. Данный результат не является тривиальным и, по всей видимости, не связан с изменением свободного объема при упругой деформации [365], который, как известно, в значительной степени влияет на диффузионные процессы. Действительно, при растяжении доля свободного объема увеличивается, и такие процессы, как, например, переползание дислокаций, диффузия вдоль дислокационных ядер должны контролироваться степенью деформации. Особенно выделяется «аномальная» зависимость подвижности границ $\langle 111 \rangle$ от деформации вдоль оси Z: при сжатии вдоль оси Z на 3% скорость миграции границ $\langle 111 \rangle$ с углом разориентации 30° увеличилась вдвое, а при растяжении – напротив, почти вдвое уменьшилась. В случае границы наклона $\langle 100 \rangle$ все три зависимости (при деформации вдоль осей X, Y, Z) оказались одинаковы (рисунок 6.31 б).



а)



б)

Рисунок 6.31 – Скорость миграции границ наклона $\langle 111 \rangle$ (а) и $\langle 100 \rangle$ (б) с углом разориентации 30° в зависимости от деформации вдоль осей X (ε_x), Y (ε_y), Z (ε_z) при температуре 1700 К

Полученные зависимости свидетельствуют в пользу того, что механизм миграции рассматриваемых границ зерен не содержит диффузионных элементов, т.е. осуществляется не за счет переползания дислокаций, одиночных миграций атомов, а протекает путем коллективных атомных перестановок, т.е. скольжений и расщеплений зернограницных дислокаций.

6.4 Влияние примесных атомов на скорость миграции границ наклона

Примесные атомы вводились в расчетную ячейку с границей зерен (рисунок 6.22) случайно по всему объему. После введения примесей проводилась релаксация структуры и последующее охлаждение расчетной ячейки. В данном разделе рассматривались преимущественно большеугловые границы с углом разориентации 30° , что связано с относительно высокой скоростью их миграции. При рассмотрении влияния водорода на скорость миграции границ в палладии, помимо границ с углом разориентации 30° рассматривались также границы с углом 15° .

Введение примесных атомов углерода и кислорода приводило к существенному торможению границ, что, очевидно, обусловлено высокими значениями энергии связи примесных атомов с границами зерен. Для малоугловых границ энергия связи близка к энергии связи примесных атомов с дислокациями, приведенными в предыдущей главе (таблица 5.1). Известно, что границы зерен, как и отдельные дислокации, собирают вокруг себя атмосферы примесей, вроде атмосферы Коттрелла [83, 84]. Миграционная подвижность границ в этом случае значительно снижается, поскольку, как и в случае дислокаций, требуется дополнительная энергия для отрыва границы от облака.

Образование агрегатов атомов углерода и «разрыхление» границы зерен из-за наличия примесных атомов кислорода в Ni при моделировании миграции границ наклона $\langle 100 \rangle 30^\circ$ после охлаждения расчетной ячейки представлено на рисунке 6.32. Атомы углерода в процессе компьютерного эксперимента стремились образовать агрегаты, которые преимущественно концентрировались на границе зерен (рисунок 6.32 а). Данные агрегаты оказались эффективными стопорами для движущихся границ – их образование приводило к снижению скорости миграции границ на один-два порядка.

Атомы кислорода не образовывали агрегаты, но из-за высоких значений энергии связи с границей также эффективно тормозили ее миграцию. В отличие от образования атомами углерода агрегатов, в случае примеси кислорода

наблюдался другой эффект – разрыхление и увеличение ширины границы (рисунок 6.32 б). Происходило дополнительное разупорядочение структуры, в некоторых случаях даже с образованием аморфной области позади мигрирующей границы, что, по-видимому, имеет некоторую аналогию с разупорядочением в интерметаллиде Ni_3Al позади мигрирующей границы (рисунок 6.30 а). Присутствие атомов кислорода приводит в данном случае к затруднению кристаллизации позади движущейся большеугловой границы

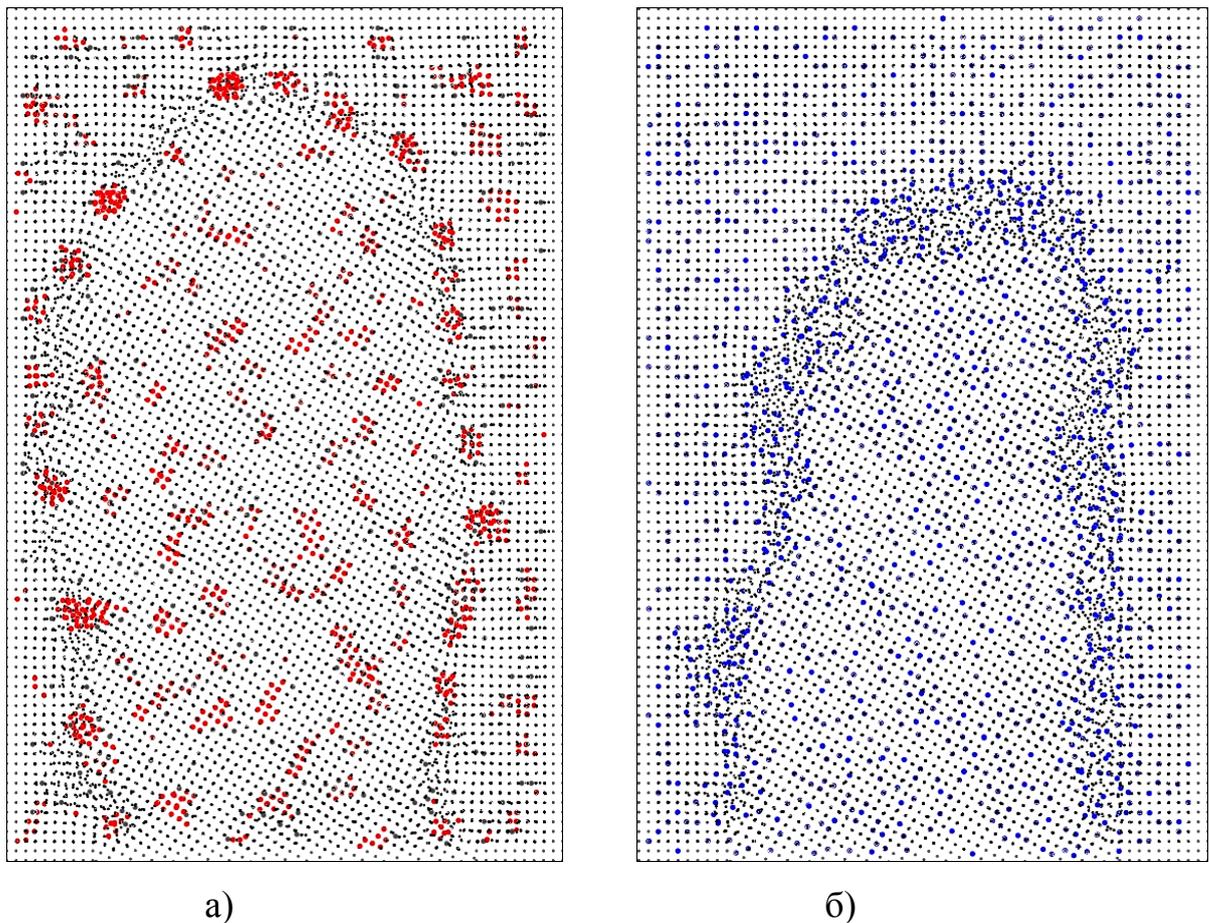


Рисунок 6.32 – Образование агрегатов атомов углерода (а) и «разрыхление» границы зерен из-за наличия примесных атомов кислорода (б) в Ni при моделировании миграции границ наклона $\langle 100 \rangle 30^\circ$ (примесные атомы углерода – ●, кислорода – ●)

На рисунке 6.33 приведены зависимости скорости миграции границ наклона $\langle 111 \rangle 30^\circ$ и $\langle 100 \rangle 30^\circ$ при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$ от концентрации примесных атомов С и О. В данном случае расчетный блок имел меньший размер, чем в

предыдущем разделе 6.3, поэтому, из-за более высокой кривизны границ, они имели более высокие значения скорости миграции. На рисунке 6.34 представлены графики зависимости скорости миграции границ $\langle 110 \rangle 30^\circ$ от концентрации примесных атомов углерода и кислорода в Ni и Ag при температуре $0,9 \cdot T_m$.

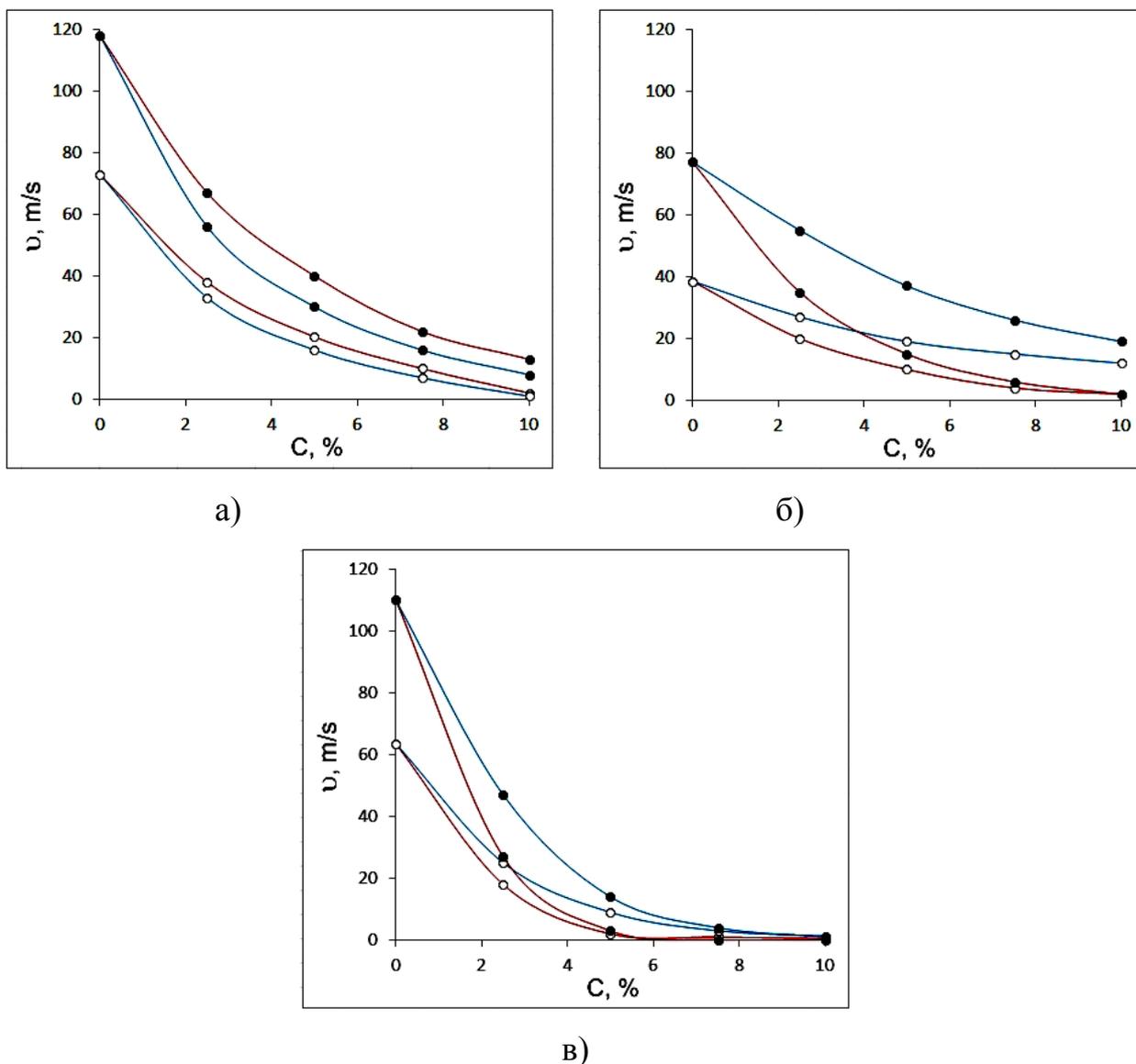


Рисунок 6.33 – Зависимости скорости миграции границ наклона $\langle 111 \rangle$ (черные маркеры) и $\langle 100 \rangle$ (белые маркеры) с углом разориентации 30° при температуре $0,9 \cdot T_m$ от концентрации примесных атомов углерода (—) и кислорода (—): а) в Ni; б) в Ag; в) в Al

Примеси углерода и кислорода, как видно из рисунков 6.33 и 6.34, сильно тормозят миграцию – при введении 5% почти на порядок, 10% – на два порядка.

Влияние примеси кислорода в Ag оказалось ниже по сравнению с другими случаями, что хорошо коррелирует с энергией связи примесных атомов с дислокациями, приведенными в предыдущей главе (таблица 5.1).

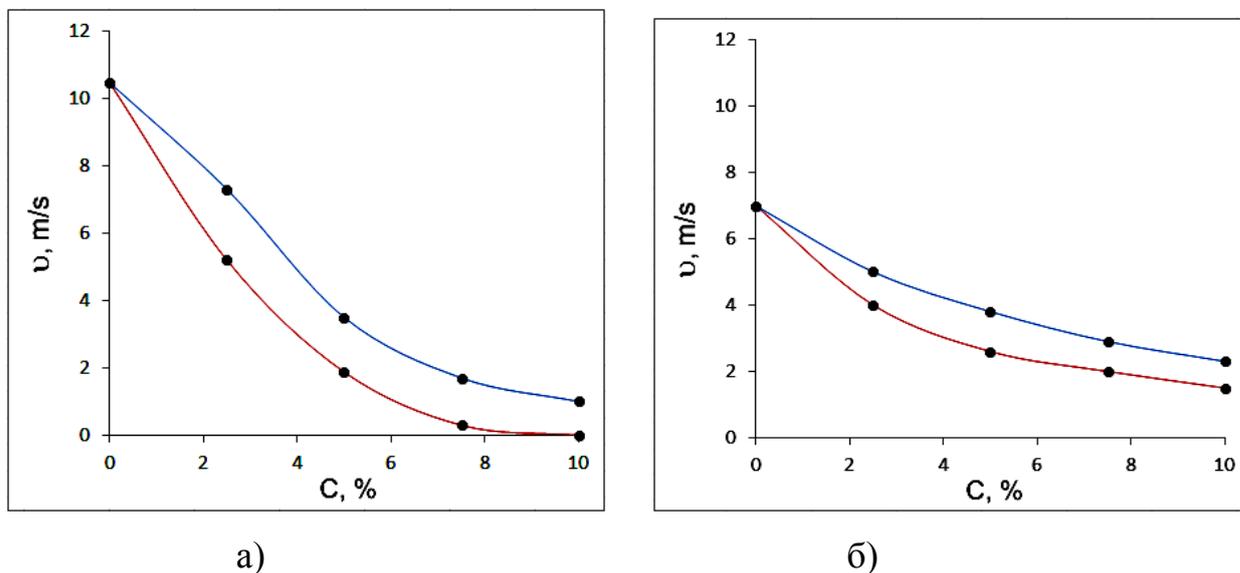
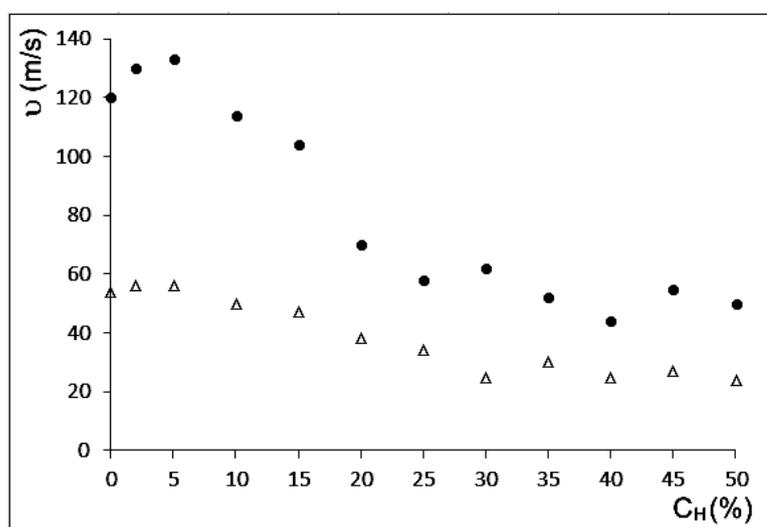


Рисунок 6.34 – Зависимости скорости миграции границ наклона $\langle 110 \rangle 30^\circ$ при температуре $0,9 \cdot T_m$ от концентрации примесных атомов углерода (—) и кислорода (—): а) в Ni; б) в Ag

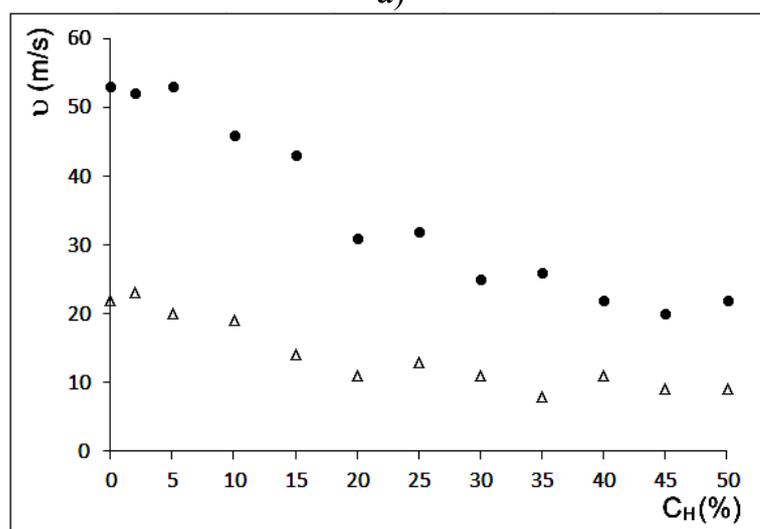
В настоящей работе было также рассмотрено влияние примеси водорода на миграцию границ зерен наклона с осями разориентации $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в палладии. В данном случае концентрация примесных атомов варьировалась от 0% до 50%. Атомы водорода вводились случайно в октаэдрические пустоты расчетной ячейки.

Атомы водорода в значительно меньшей степени оказывают влияние на скорость миграции, чем примеси углерода и кислорода. На рисунке 6.35 представлены зависимости скорости миграции границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ с углами разориентации 15° и 30° от концентрации атомов водорода. Согласно полученным данным, с ростом концентрации водорода в палладии скорость миграции всех рассмотренных границ падает, при концентрации 50% она становится меньше примерно в два раза по сравнению с чистым палладием.

Уменьшение скорости миграции, вообще говоря, может быть обусловлено двумя факторами: снижением, вследствие взаимодействия с примесями, энергии и, соответственно, натяжения границ и повышением энергии активации миграции. Мы провели дополнительный расчет энергии границ для различных концентраций примесей и выяснили, что их наличие сравнительно слабо влияет на энергию рассматриваемых границ. В связи с этим, был сделан вывод, что причиной снижения подвижности границ является влияние примесей на энергию активации миграции, что, в свою очередь, обусловлено сравнительно высокой энергией связи примесных атомов с границами зерен.



а)



б)

Рисунок 6.35 – Скорость миграции в рассматриваемой модели границ наклона $\langle 111 \rangle$ (●) и $\langle 100 \rangle$ (Δ) с углами разориентации 30° (а) и 15° (б) при температуре 1500 К в зависимости от концентрации водорода в палладии

Выводы по главе 6

1. Границы $\langle 110 \rangle$ обладают наименьшей диффузионной проницаемостью, но при этом и наиболее выраженной анизотропией диффузии среди всех рассмотренных границ наклона. Введение примесей, как правило, приводило к значительному увеличению коэффициента самодиффузии по границам $\langle 110 \rangle$, что было обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникали дополнительные искажения и свободный объем. Атомы углерода оказались более подвижны в границах $\langle 110 \rangle$, чем атомы кислорода, что согласуется с энергиями активации их миграции вдоль ядер дислокаций.

2. Сравнительно небольшое увеличение интенсивности самодиффузии вследствие введения примесей наблюдалось также для малоугловых границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Следует отметить общую закономерность: чем меньше изначально граница зерен содержала свободного объема, тем сильнее было влияние примесей на самодиффузию вдоль нее.

3. Примесь углерода оказывает влияние на самодиффузию, как правило, сильнее, чем кислород. Причем с ростом концентрации углерода в металле зачастую наблюдается сначала увеличение коэффициента зернограницной самодиффузии, затем снижение. Такое поведение можно объяснить образованием агрегатов атомов углерода на границе зерен, что приводит к частичному запиранию границы.

4. Коэффициент диффузии примесей углерода и кислорода вдоль границ зерен на порядок выше по сравнению с коэффициентом самодиффузии, что, по-видимому, обусловлено высокой подвижностью примесных атомов в разупорядоченной зернограницной структуре, содержащей высокую долю свободного объема. В чистых кристаллах, как было показано в главе 3, отдельные примесные атомы углерода и кислорода имеют низкую диффузионную подвижность.

5. Для Ni и Ni₃Al получены зависимости энергии границ наклона и скорости их миграции при температуре 1700 К в зависимости от угла разориентации. Показано, что наиболее быстро мигрируют границы с осью разориентации $\langle 111 \rangle$. Границы $\langle 100 \rangle$, при той же температуре и угле разориентации, мигрируют примерно в 1,5 – 2 раза медленнее. Границы наклона $\langle 110 \rangle$ оказались самыми «медленными» и обладающими наименьшей энергией из рассмотренных, скорость их миграции протекала почти на порядок медленнее, чем границ $\langle 111 \rangle$.

6. Миграция границ $\langle 100 \rangle$ осуществляется посредством расщепления парных зернограницных 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 зернограницных дислокаций, которые, в отличие от зернограницных дислокаций в границах $\langle 100 \rangle$, имеют общие плоскости скольжения. Второй механизм имеет сравнительно низкую энергию активации, в результате чего границы $\langle 111 \rangle$ подвижнее границ $\langle 100 \rangle$.

7. При миграции границ наклона $\langle 110 \rangle$, как и в случае границ $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, наблюдалось самосогласованное разделение структуры зерна, в сторону которого происходила миграция границы, на области одинаковой формы и размера, поворачивающиеся на угол разориентации до достижения кристаллической ориентации другого зерна. Размер областей зависел для всех рассмотренных границ от угла разориентации и для малоугловых границ был равен расстоянию между соседними дислокациями.

8. В малоугловых границах $\langle 110 \rangle$ присутствуют два разных набора дислокаций, но они не всегда объединяются в одном ядре, как это часто имеет место в границах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. При миграции границ $\langle 110 \rangle$ необъединенные дислокации принимают более активное участие.

9. Скорость миграции границ наклона 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 целом, в Ni_3Al был таким же, как и в Ni . Одно из существенных отличий заключалось в большем, из-за сравнительно невысокой скорости миграции границ в Ni_3Al , вкладе диффузионных смещений атомов в процессе миграции.

10. При исследовании влияния упругой деформации на миграцию границ, установлено, что почти во всех случаях, как при упругой деформации сжатия, так и при растяжении, скорость миграции рассматриваемых границ замедляется. Исключением является случай деформации вдоль оси наклона границы $\langle 111 \rangle$. При сжатии вдоль оси наклона граница $\langle 111 \rangle$ мигрирует быстрее, при растяжении, наоборот, медленнее.

11. Введение примесных атомов углерода и кислорода приводит к существенному торможению границ, что, обусловлено высокими значениями энергии связи примесных атомов с границами зерен. Атомы углерода стремятся образовать агрегаты, которые преимущественно концентрируются на границе зерен, и являются эффективными стопорами для движущихся границ. Атомы кислорода не образуют агрегаты, но из-за высоких значений энергии связи с границей, также эффективно тормозят ее миграцию. В отличие от образования атомами углерода агрегатов, в случае примеси кислорода имеет место другой эффект – разрыхление и увеличение ширины границы вплоть до образования в некоторых случаях аморфной области позади мигрирующей границы. Атомы водорода в значительно меньшей степени оказывают влияние на скорость миграции границ, чем примеси углерода и кислорода. При концентрации 50% она становится меньше примерно в два раза по сравнению с чистым палладием.

VII ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ С ТРОЙНЫМИ СТЫКАМИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Глава посвящена исследованию методом молекулярной динамики влияния примесных атомов легких элементов на процессы кристаллизации металлов, диффузии вдоль тройных стыков границ зерен и миграции тройных стыков в ГЦК металлах. Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [366 – 370, 371 – 374].

7.1 Тройные стыки границ зерен в металлах

В общем случае тройной стык границ зерен является линейным дефектом, вдоль которого сопряжены три ориентированных в различных направлениях зерна или зернограницных поверхности. Стыки четырех границ зерен энергетически не выгодны и распадаются на два тройных. В тройном стыке взаимные углы, под которыми располагаются границы зерен, предопределены энергией границ и их относительным натяжением [258]. Как правило, углы между границами в стыках приближены к 120° . Это является косвенным подтверждением примерно одинаковых натяжения и энергии многих границ [258, 359]. Однако для малоугловых или специальных границ натяжение значительно меньше, чем для большеугловых. В тройных стыках, образованных с участием таких границ, углы между границами по данным [249, 360, 375] могут существенно отличаться от 120° . Связь энергии границ с углами между ними в тройном стыке может быть описана с помощью уравнения Херринга (Herring) [375, 376]:

$$\sum_{i=1}^3 \left(\sigma_i \vec{b}_i + \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \phi_i} \right) \vec{n}_i \right) = 0, \quad (7.1)$$

где σ_i – энергия i -й границы зерен;

\vec{b}_i – единичный вектор, направленный от стыка вдоль i -й границы;

ϕ_i – угол, характеризующий ориентацию i -й границы в пространстве (рисунок 7.1);

\vec{n}_i – единичный вектор, нормальный к i -й границе.

Сумма произведений $\sigma_i \vec{b}_i$ описывает взаимное расположение границ зерен, соответствующее равновесию, а второе слагаемое – равновесие по отношению к повороту вокруг оси вдоль линии стыка. Вращение стыка может происходить на стадии его формирования, а так же в процессах рекристаллизации и деформации [249, 378, 379].

При равновесии тройного стыка и неизменности его конфигурации, вторым слагаемым в уравнении Херринга (7.1) пренебрегают. В этом случае для углов между границами зерен справедливо соотношение Янга (Young) [376, 377, 380]

$$\frac{\sigma_1}{\sin \chi_1} = \frac{\sigma_2}{\sin \chi_2} = \frac{\sigma_3}{\sin \chi_3}. \quad (7.2)$$

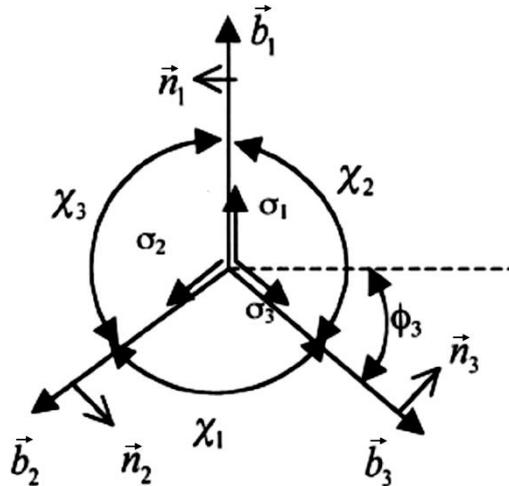


Рисунок 7.1 – Геометрические параметры тройного стыка для уравнения Херринга [360]

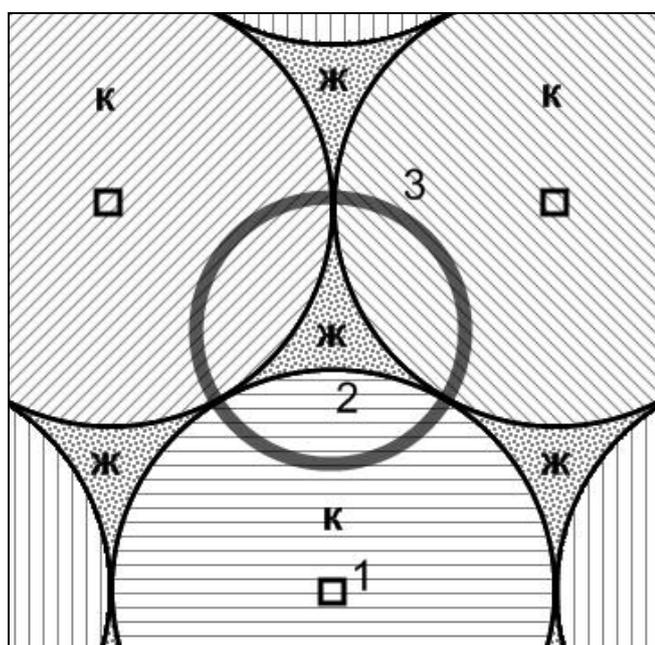
Уравнения Херринга и Янга применяют для расчета в тройных стыках относительной энергии границ зерен по углам между ними. Авторами работ [360, 375] показано, что специальные границы, характеризуются относительно небольшой энергией и имеют свойство примыкать к стыку даже под углом,

близким к 90° . В работе [375] так же отмечено, что натяжения большеугловых границ и границ смешанного типа фактически одинаковые.

Результаты многочисленных экспериментальных исследований, проведенных различными авторами свидетельствуют о том, что энергия тройных стыков выше, чем границ зерен, а их структура, в большинстве случаев, характеризуется более высоким содержанием свободного объема по сравнению с границами. В частности, в работе [381], в которой методом аннигиляции позитронов проведена оценка содержания свободного объема в железе, установлено, что тройные стыки содержат свободного объема больше, чем границы зерен. Авторами работы [382] измерена микротвердость Zn в различных местах относительно границ и стыков. Установлено, что в тройных стыках микротвердость, ниже на 20 % чем микротвердости в границах зерен. Косвенным подтверждением большей «рыхлости» структуры тройных стыков служит их более высокая диффузионная проницаемость. В частности в ряде работ экспериментальным путем установлено, что диффузия вдоль тройных стыков протекает гораздо быстрее, чем вдоль границ зерен [383 – 386], тройные стыки являются местами преимущественной коррозии [335].

Научным коллективом [370, 387] с применением метода молекулярной динамики установлено, что в тройных стыках избыточный свободный объем образуется преимущественно в процессе кристаллизации в результате «запираания» при встрече трех фронтов кристаллизации плотности жидкой фазы и, дальнейшего сосредоточения после затвердевания избыточного свободного объема в тройном стыке (рисунок 7.2). Необходимо отметить, что скорость движения фронта кристаллизации на порядок ниже скорости звука в металле. В связи с этим в процессе кристаллизации дефекты не фиксируются там, где они есть, а формируются в последнюю очередь в местах сопряжения кристаллических фаз с разной ориентацией, иными словами в областях границ зерен и тройных стыков. Характерно, что именно тройные стыки кристаллизуются в последнюю очередь. Это место встречи трех фронтов кристаллизации (рисунок 7.2). Существенным фактором служит наличие в области тройного стыка избыточного

свободного объема. При встрече трех фронтов кристаллизации возникает «запирание» плотности в области тройного стыка. Плотность не успевшей закристаллизоваться жидкой фазы, оставшейся в области стыка, ниже, чем плотность кристаллической фазы. Это служит препятствием для формирования «идеального» тройного стыка и приводит к формированию избыточного свободного объема, который сосредотачивается в процессе кристаллизации в основном в тройном стыке.



1 – центр кристаллизации, 2 – фронт кристаллизации, 3 – границы моделируемой расчетной ячейки

Рисунок 7.2 – Схема структуры поликристалла в момент встречи фронтов кристаллизации и «запирания» плотности жидкой фазы [370]:

к – кристаллическая, ж – жидкая фазы

Авторами работ [370, 387] установлено, что для стыков малоугловых границ наклона в процессе кристаллизации избыточный свободный объем скапливается вблизи ядер зернограницных дислокаций. Характерно, что чем ближе дислокация к месту стыка границ, тем больше она содержит избыточного свободного объема. Для стыка большеуголовых границ свободный объем распределяется более равномерно.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что тройные стыки по сравнению с границами зерен служат преимущественными местами диффузии. В работах [384, 385, 388 – 390] проведены исследования проникновения жидкого диффузанта в поликристалл, в результате установлено доминирование диффузии по тройным стыкам по сравнению с диффузией по границам зерен. Авторами работы [386] установлено, что в Al диффузия Zn вдоль тройных стыков протекает на 3 порядка быстрее, чем вдоль границ зерен.

Исследований процессов диффузии по тройным стыкам с применением компьютерного моделирования весьма мало. Наибольшего внимания заслуживают исследования Липницкого А.Г., Колобова Ю.Р. и др. [391 – 393], Фролова Т. и Мишина Ю. [394] и Полетаева Г.М. и Новоселовой Д.В. [366, 367, 395– 396].

В работах [391– 393] исследован вклад диффузии вдоль тройных стыков в самодиффузию в нанокристаллическом материале. Моделирование самодиффузии проведено в нанокристаллической меди в интервале температур 700 – 1200 К. Расчетный блок, содержал 2 млн. атомов, включал 16 зерен со средними размерами зерен от 5,3 до 14,5 нм, разориентированных относительно друг друга так, что все границы зерен в блоке были высокоугловыми (во избежание миграции границ зерен в результате рекристаллизации). Для различных временных интервалов молекулярно-динамического эксперимента авторами получены среднеквадратичные смещения атомов. Далее осуществлялся косвенный расчет вклада диффузии по границам зерен и отдельно по тройным стыкам в общую диффузию. Авторы работ [391 – 393] установили, что вклад тройных стыков в нанокристаллических материалах в процессы диффузии в несколько раз превышает имеющиеся оценки, сделанные на основе геометрических представлений об области тройных стыков как пересечений однородных зернограницных фаз.

Фролов Т. и Мишин Ю. [394] молекулярно-динамическое исследование осуществляли на примере меди с использованием многочастичного EAM-потенциала и только для одного определенного и кристаллографически

аттестованного тройного стыка. В работе изучали стык специальной симметричной границы $\Sigma 5(210)$ и двух границ общего типа. Коэффициент диффузии определяли на основе атомных смещений, допустив, что ширина границ и радиус тройных стыков составляют 5\AA . В работе [394] установлено, что диффузия вдоль исследуемого стыка протекает быстрее, чем вдоль границ зерен, но всего лишь в 2 раза быстрее, чем вдоль симметричной границы $\Sigma 5(210)$. По границам общего типа, интенсивность диффузионных процессов в несколько раз меньше, чем по границе $\Sigma 5(210)$. В работе [394] для тройного стыка и границ зерен в меди получены энергии активации и предэкспоненциальные множители: $0,47\text{ эВ}$ и $4,3 \cdot 10^{-8}\text{ м}^2/\text{с}$ для тройного стыка; $0,48\text{ эВ}$ и $2,5 \cdot 10^{-8}\text{ м}^2/\text{с}$ для границы $\Sigma 5(210)$; $0,71\text{ эВ}$ и $1,0 \cdot 10^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$ для границ общего типа.

Работы Полетаева Г.М. и Новоселовой Д.В. [366, 367, 395 – 396], выполненные с использованием метода молекулярной динамики, свидетельствуют о том, что ненапряженный (не содержащий избыточных дефектов) тройной стык имеет диффузионную проницаемость того же порядка, что и проницаемость границ зерен, образующих этот стык. Его энергия образования, найденная как избыток по отношению к системе с границами зерен, близка к нулю. Интенсивность диффузионных процессов вдоль тройных стыков в случае наличия избыточного свободного объема, формируемого в стыках (например, при кристаллизации) становится более высокой по сравнению с границами.

7.2 Влияние примесей на процесс кристаллизации в металлах

Кристаллизация металлов и сплавов относится к технологически распространенным и важным процессам. Несмотря на большое внимание к процессу кристаллизации и продолжительное его исследование, до сих пор остаются нерешенные вопросы даже для однокомпонентных материалов, причем это относится не только к кинетике относительно более сложного гомогенного механизма кристаллизации [397–399], связанного с зарождением кристаллических зародышей, но и гетерогенного [400–404], когда процесс сопровождается

движением фронта кристаллизации. В частности, в настоящее время существует две конкурирующие кинетические модели движения фронта кристаллизации: с диффузионным ограничением (diffusion limited) и с ограничением тепловых столкновений (collision limited) [397, 400, 403]. В [403] с помощью эксперимента и компьютерного моделирования кристаллизации серебра показано, что лучше описывает кинетику фронта кристаллизации первая модель, с диффузионным ограничением, но, как оказалось, и она расходится с данными компьютерного эксперимента при очень больших переохлаждениях – при температурах ниже $0,5 \cdot T_m$, где T_m – температура плавления. Кроме этого, выяснено, что скорость фронта кристаллизации зависит от кристаллографической ориентации межфазной границы между растущим кристаллом и расплавом [402, 404].

Введение примесей в металл существенно усложняет процесс его кристаллизации. В диссертации проведено исследование влияния примесей на процесс кристаллизации в области тройных стыков границ наклона с осями разориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Стыки границ с осью $\langle 110 \rangle$ в настоящей работе не рассматривались ввиду их сравнительно низкой диффузионной и миграционной активности.

Тройной стык границ наклона создавался в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных относительно друг друга с помощью поворота вокруг оси параллельной линии тройного стыка. Начальные углы между границами в стыке задавались 120° . В течение молекулярно-динамического эксперимента границы могли мигрировать и углы между границами в итоге могли отличаться от 120° . После вырезания сегментов (рисунок 7.3) проводилось сопряжение зерен, при котором удалялись атомы, находящиеся от соседнего атома на расстоянии менее 0,05 нм. Заключительным этапом являлось вырезание конечной расчетной ячейки в форме цилиндра. Радиус цилиндрической ячейки был равен 17,5 нм, длина – 2,5 нм. Количество атомов составляло примерно 55000. На границы расчетной ячейки вдоль оси наклона всех зерен, то есть вдоль линии тройного стыка, налагались периодические граничные условия (имитировалось бесконечное повторение цилиндрической расчетной ячейки вдоль

оси Z). На боковую поверхность цилиндра были наложены жесткие условия – атомы вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (на рисунке 7.3 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом).

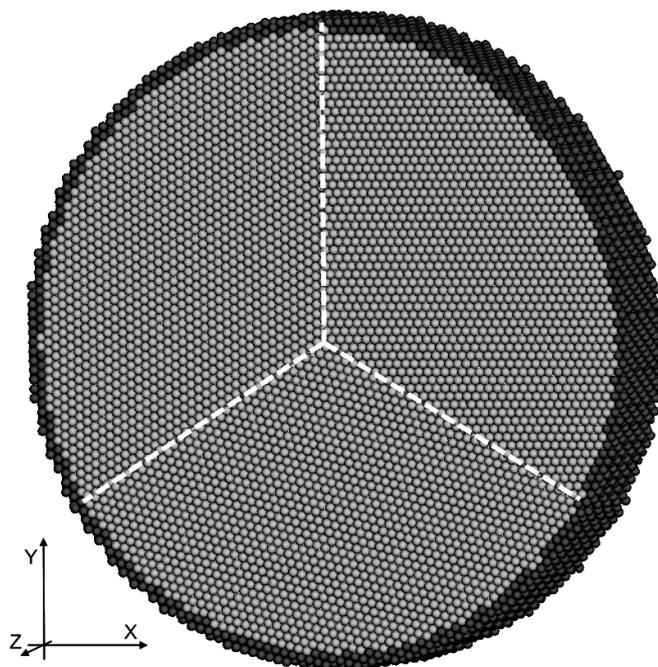


Рисунок 7.3 – Цилиндрическая расчетная ячейка, содержащая тройной стык границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации 15° , 15° , 30° (границы зерен показаны белыми пунктирными линиями, темно-серые атомы в процессе моделирования оставались неподвижными)

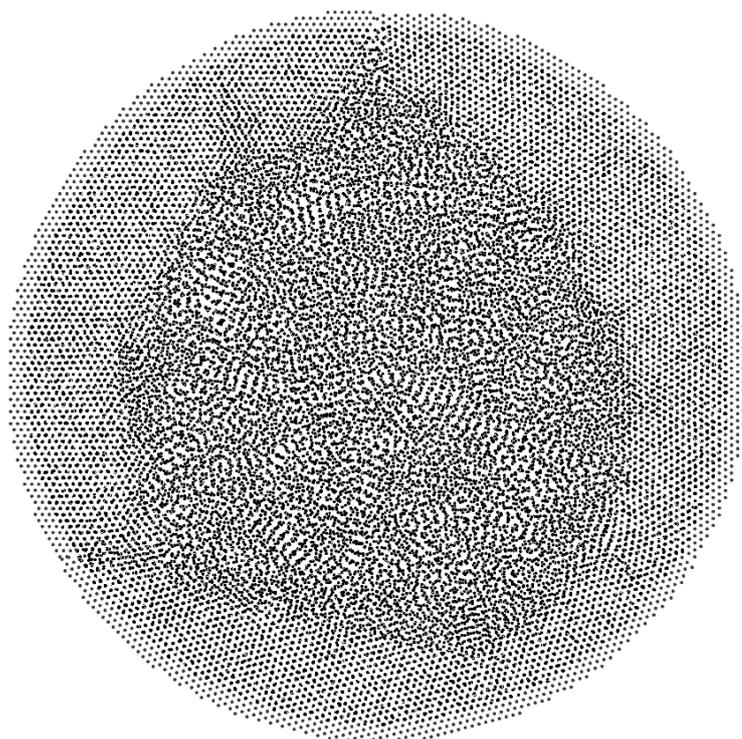
Следующим этапом создания тройного стыка являлось плавление и последующая кристаллизация расчетного блока. Расчетный блок нагревался до температуры, значительно превышающей температуру плавления (при задании той или иной температуры все межатомные расстояния в расчетном блоке изменялись в соответствии с коэффициентом теплового расширения). После того как моделируемый поликристалл становился жидким, включался термостат и проводилось выдерживание при постоянной температуре ниже температуры плавления, как правило, при $0,9 \cdot T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления. Жесткие границы (т.е. жестко закрепленные атомы на боковой поверхности цилиндрического расчетного блока) имитировали в данном случае фронты

кристаллизации от трех центров кристаллизации (кристаллических кластеров – зародышей твердой фазы) (рисунок 7.2).

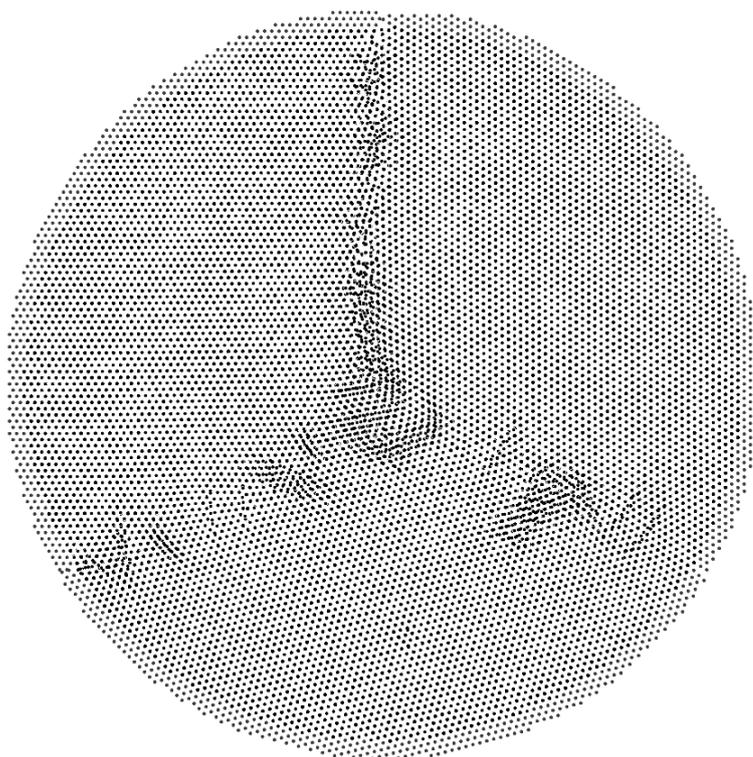
Как отмечено в п. 7.1, скорость движения фронта кристаллизации на порядок ниже скорости звука, в связи с чем большинство дефектов формируется при кристаллизации в последнюю очередь – в метак сопряжения кристаллов с разной ориентацией, т.е. на границах зерен и тройных стыках. На рисунке 7.4 представлены изображения расчетного блока никеля в процессе кристаллизации в разные моменты времени. Видно, что область вблизи тройного стыка кристаллизуется в последнюю очередь. В этой области происходит концентрирование дефектов и свободного объема.

Исследованию атомной структуры тройных стыков, формирующихся в результате кристаллизации в молекулярно-динамической модели, посвящены статьи [370, 387, 406]. В настоящей работе внимание уделено влиянию примесных атомов на формирование стыка при кристаллизации.

Примесные атомы легких элементов вводились случайно по всему объему расчетной ячейки на этапе жидкого состояния. Введение примесей приводило к существенному замедлению скорости кристаллизации. На рисунке 7.5 изображены примеры распределения примесных атомов углерода и кислорода в области тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ 15° , 15° и 30° в никеле после моделирования кристаллизации при температуре 1550 К. Введение примесей приводило к существенному замедлению скорости кристаллизации. На рисунке 7.5 (а) видно, что примесные атомы углерода формируют в процессе кристаллизации агрегаты, некоторые из которых закрепляются на границах зерен и являются стопорами для границ, определяя структуру тройного стыка. На рисунке 7.5 (б), в случае примеси кислорода, видно, что область тройного стыка остается аморфной даже после моделирования в течение 200 пс, что в несколько раз больше обычного времени кристаллизации всей расчетной ячейки в отсутствие примесей.

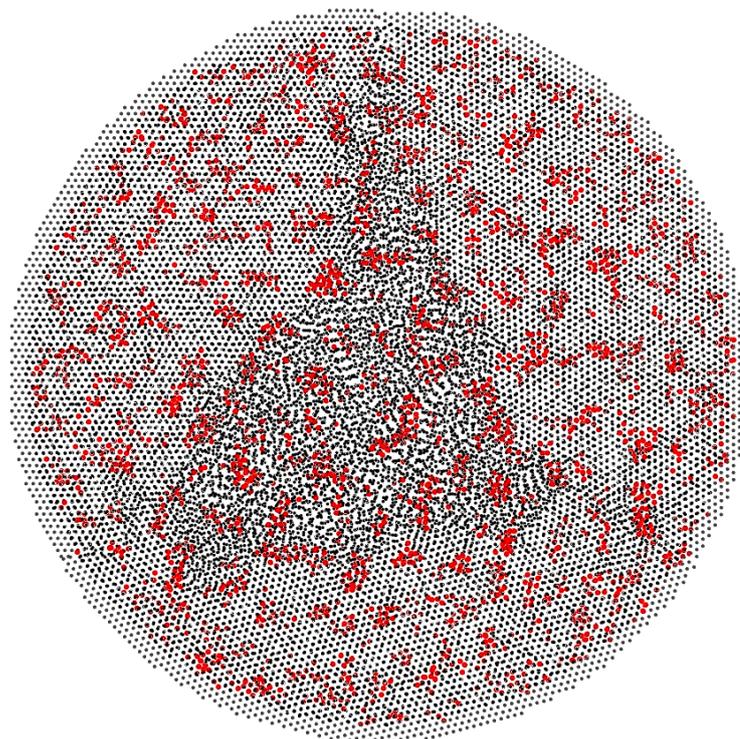


а)

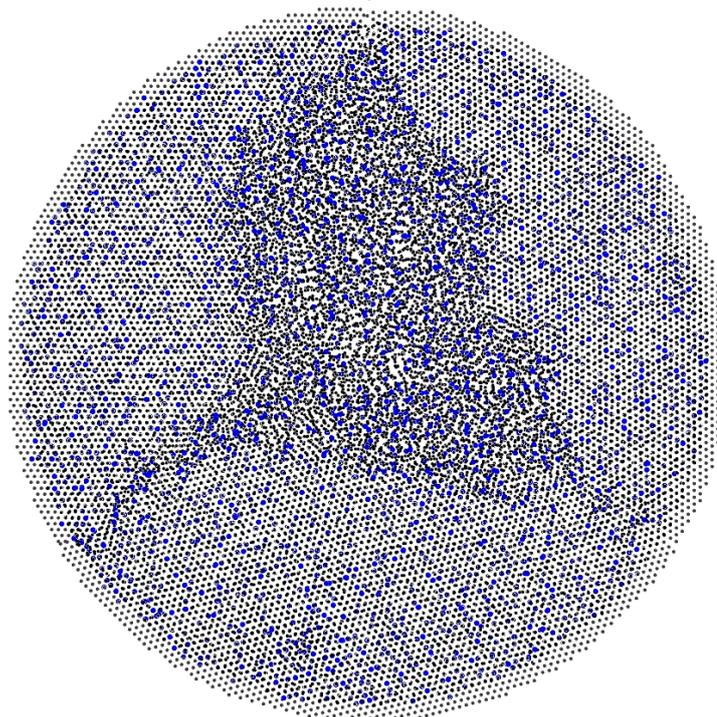


б)

Рисунок 7.4 – Кристаллизация чистого никеля в области тройного стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ 15° , 15° и 30° при температуре 1550 К:
а) после 10 пс; в) после 50 пс и последующего охлаждения



а)



б)

Рисунок 7.5 – Распределение примесных атомов углерода (●) (а) и кислорода (●) (б) при концентрации 10% в области тройного стыка в никеле после моделирования кристаллизации при температуре 1550 К в течение 75 пс (а) и 200 пс (б)

В связи с тем, что было обнаружено сильное влияние примесных атомов на процесс кристаллизации металлов, было проведено дополнительное исследование зависимости скорости кристаллизации от концентрации примесных атомов. Для этого была создана специальная модель, позволяющая измерять скорость движения фронта кристаллизации. Расчетный блок создавался в форме вытянутого параллелепипеда (рисунок 7.6). Граничные условия вдоль осей X и Y задавались периодические, вдоль оси Z – жесткие. Жестко закрепленная кристаллическая структура сверху и снизу расчетного блока на рисунке 7.6 (темные атомы) имитировала стартовое положение фронта кристаллизации. Без него и каких-либо кристаллических зародышей кристаллизация в молекулярно-динамической модели происходит в течение сравнительно длительных компьютерных экспериментов и при низких скоростях охлаждения порядка 10^{13} К/с [150].

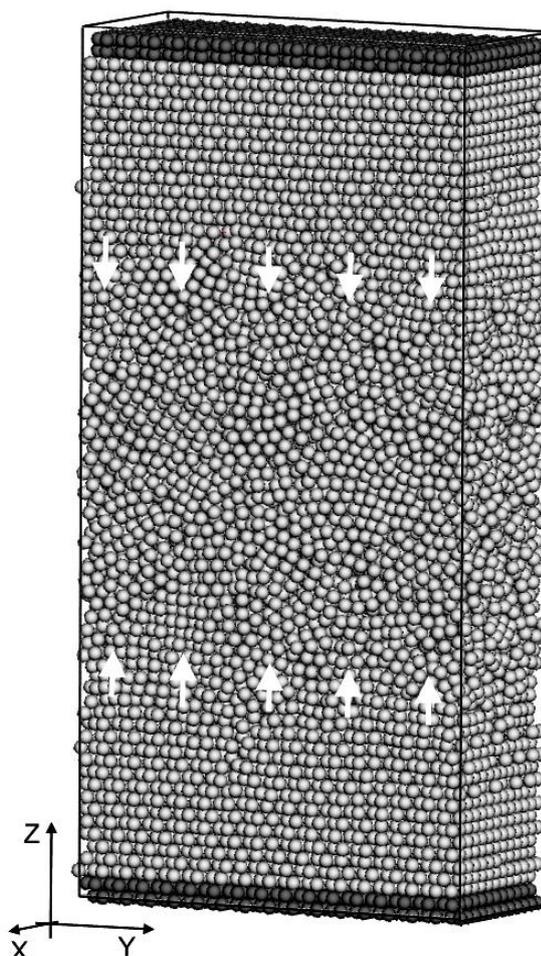


Рисунок 7.6 – Расчетная ячейка для моделирования кристаллизации (темно-серые атомы неподвижны в процессе моделирования, белыми стрелками показано направление движения фронта кристаллизации)

На первом этапе расчетный блок плавился путем выдерживания при температуре, превышающей температуру плавления. Затем включался термостат, и проводилось выдерживание при постоянной температуре $0,9 \cdot T_{пл}$. В течение молекулярно-динамического эксперимента фронт кристаллизации двигался от нижней и верхней стенок к центру расчетного блока (рис. 7.6). Скорость движения фронта определялась как средняя скорость верхнего и нижнего фронтов. На рисунке 7.7 представлен график зависимости скорости движения фронта кристаллизации в чистом никеле от времени. Видно, что скорость не постоянна в течение всего моделирования и можно выделить три области. Высокая скорость кристаллизации в начале (I область) объясняется влиянием жестко закрепленных атомов на верхней и нижней границах расчетного блока. Их расположение соответствует идеальной кристаллической структуре без каких-либо тепловых смещений, поэтому рост кристалла вблизи них происходит быстрее. Далее следует участок II, на котором скорость движения фронта кристаллизации примерно одинаковая. Очевидно, что измерение скорости необходимо проводить на этом участке. Область III характеризуется небольшим повышением скорости кристаллизации в конце эксперимента. Это связано с проявлением ориентирующего влияния фронтов кристаллизации друг на друга.

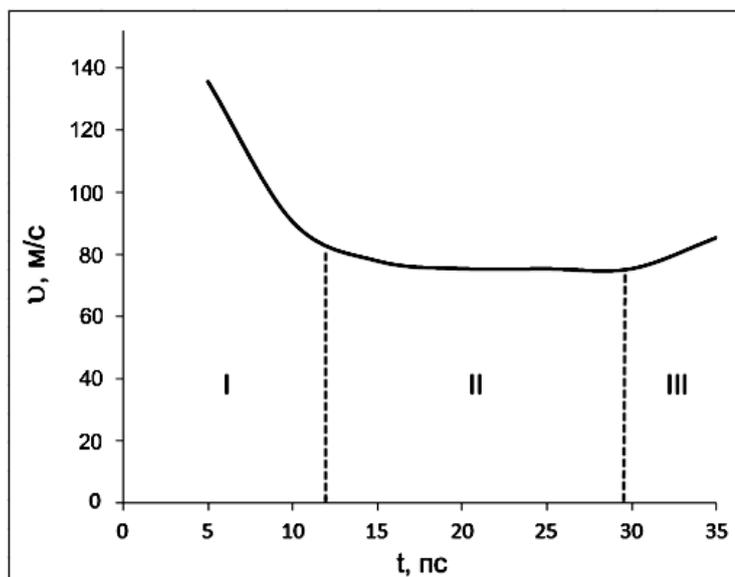


Рисунок 7.7 – Зависимость скорости движения фронта кристаллизации в никеле при температуре термостата $0,9 \cdot T_{пл}$ (1550 К) от времени

На рисунке 7.8 изображены графики зависимости скорости движения фронта кристаллизации при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$ от концентрации примесных атомов. Как видно, введение примесных атомов существенно снижает скорость кристаллизации, и если в Ni и Ag введение 10% примесей приводило к снижению скорости в несколько раз, то в Al кристаллизацию смоделировать не удалось вовсе – металл оставался жидким в течение сравнительно очень длительного компьютерного эксперимента.

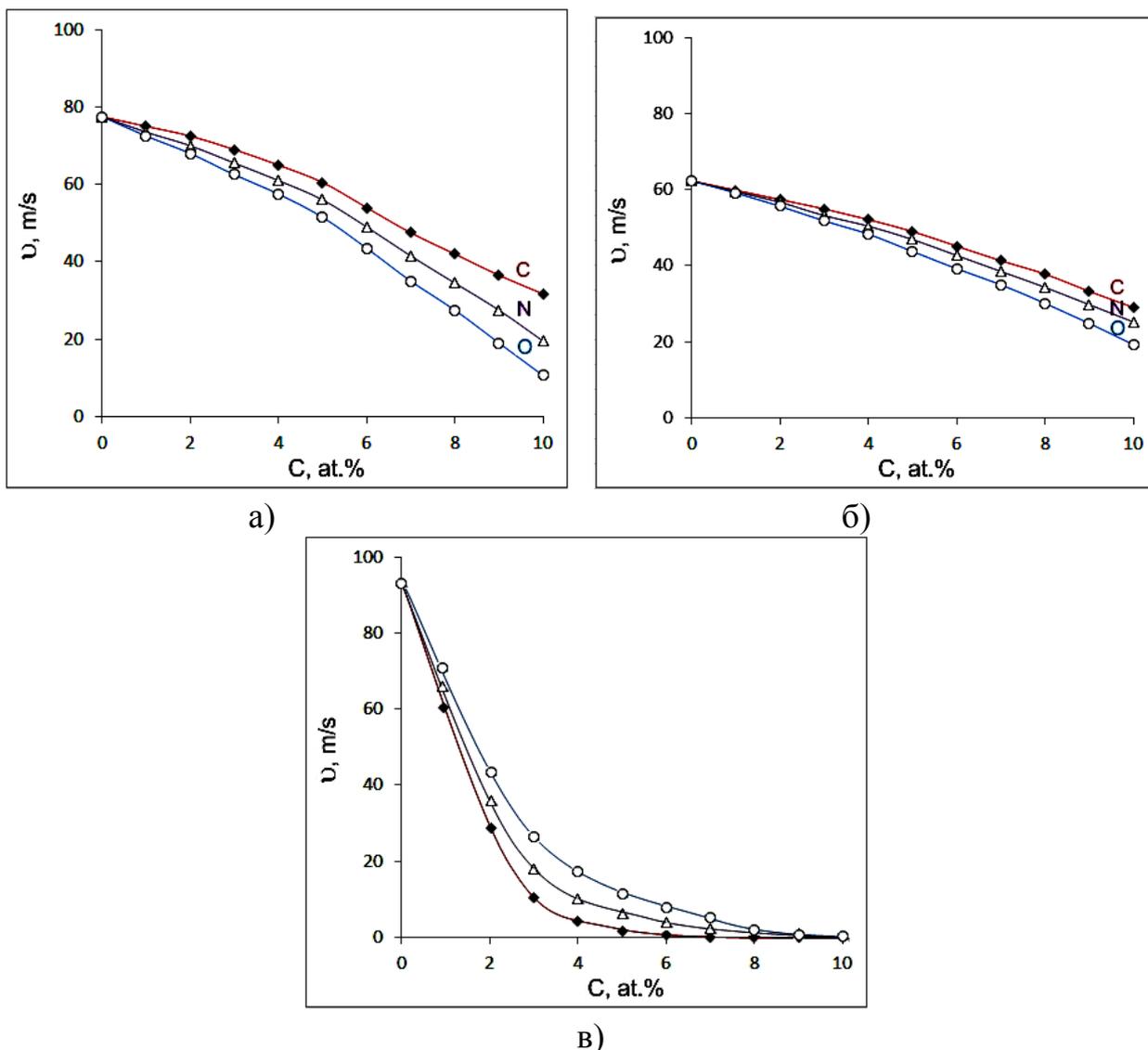


Рисунок 7.8 – Зависимости скорости движения фронта кристаллизации при температуре термостата $0,9 \cdot T_m$ от концентрации примесных атомов:

а) в Ni; б) в Ag; в) в Al

В кинетической модели Вильсона-Френкеля с диффузионным ограничением скорость движения фронта кристаллизации задается выражением [397, 400, 402, 403]

$$v(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\right], \quad (7.3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель,

E – энергия активации миграции атома в жидкой фазе,

k – постоянная Больцмана,

T – температура,

$\Delta\mu$ – разность свободных энергий жидкого и кристаллического состояний.

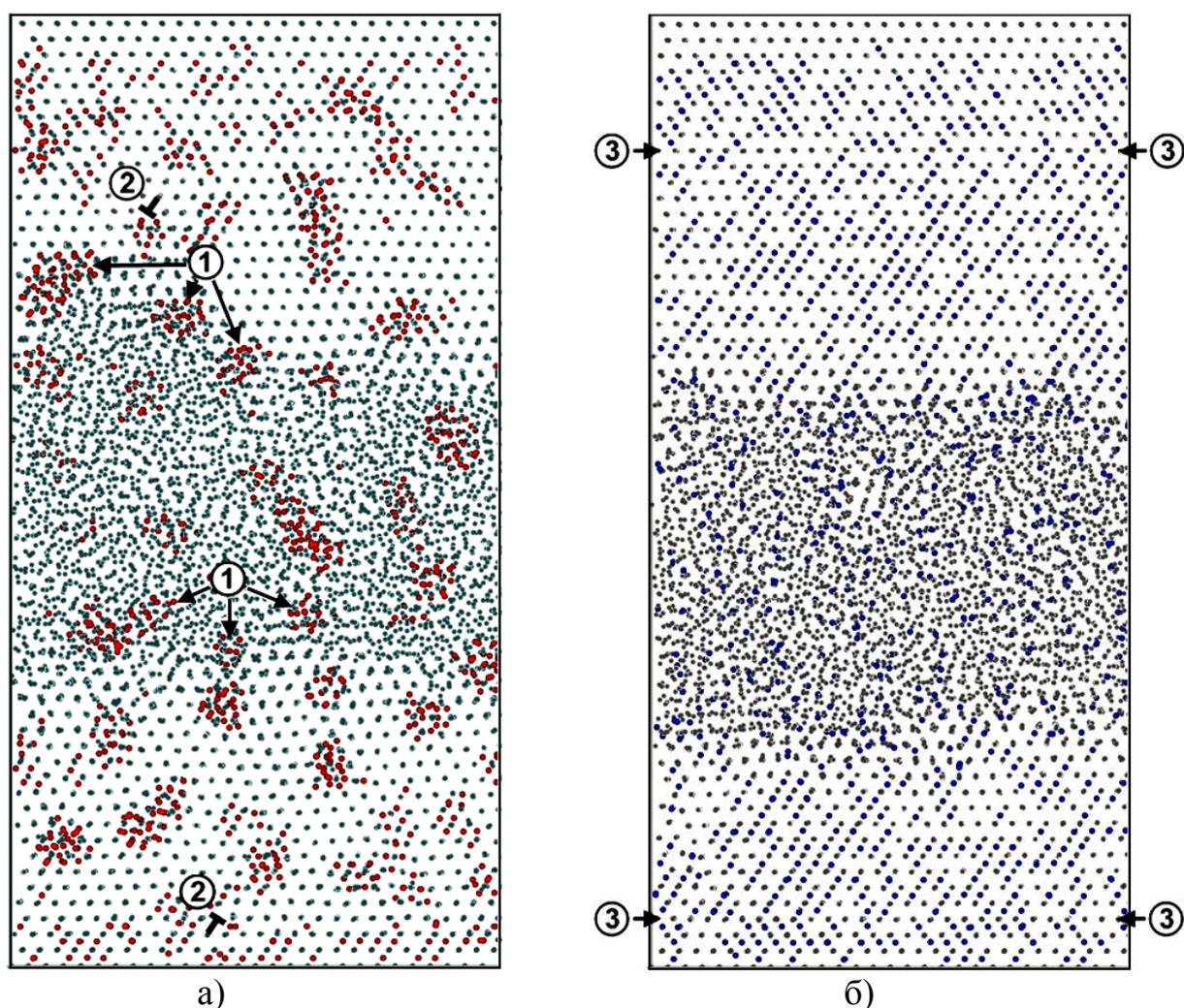
С ростом концентрации примесных атомов в металле средние величины E и $\Delta\mu$, очевидно, будут изменяться: энергия миграции в жидкой фазе E , из-за создания относительно крепких связей между атомами металла и примеси, будет повышаться, а величина $\Delta\mu$, из-за дилатационного эффекта примесей, – снижаться. То и другое будет приводить, согласно формуле (7.3), к снижению скорости движения фронта кристаллизации.

Механизм торможения кристаллизации примесными атомами, таким образом, заключается в замедлении образования новой кристаллической структуры и во внесении ими разупорядочивающего эффекта при ее создании. Примесные атомы вызывают локальную деформацию, искажение, кристаллической решетки. Причем наибольшие смещения соседних с примесью атомов металла наблюдались нами как раз для кислорода в никеле и наименьшие – для углерода в серебре.

Найденные нами скорости движения фронта кристаллизации согласуются со значениями, полученными другими исследователями. В [404] для чистого Ni при температуре 1550 К ($0,9 \cdot T_m$) методом молекулярной динамики были получены скорости 70 м/с при ориентации межфазной границы (110) и 90 м/с при ориентации (100). В [403] экспериментально и с помощью моделирования для чистого Ag при температуре 1100 К ($0,9 \cdot T_m$) были получены значения скорости в диапазоне 40 – 50 м/с.

На рисунке 7.9 представлены примеры структур расчетных ячеек в процессе протекания кристаллизации в условиях наличия высокой концентрации

примесных атомов (10 ат.%). Следует отметить особенности кристаллизации при содержании в металлах различных примесей. Для углерода характерным было образование агрегатов при достаточно высоких концентрациях примесных атомов (отмечены цифрой 1 на рисунке 7.9 а). Фронт кристаллизации задерживался на данных агрегатах. В результате искажения кристаллической структуры вблизи агрегатов зачастую формировались дислокации несоответствия (отмечены цифрой 2 на рисунке 7.9 а). При кристаллизации в условиях наличия примесей кислорода и азота дислокации наблюдались гораздо реже, однако часто наблюдались двойники (отмечены цифрой 3 на рисунке 7.9 б), параллельные линии фронта кристаллизации.



1 – агрегаты атомов углерода, 2 – дислокации, 3 – двойник

Рисунок 7.9 – Примеры расчетных ячеек с примесями в Ni после моделирования при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$ (1550 К): а) 10 ат.% атомов углерода, 50 пс; б) 10 ат.% атомов кислорода, 150 пс

7.3 Диффузия вдоль тройных стыков в зависимости от содержания свободного объема в них и в условиях наличия примесей

Для исследования самодиффузии и диффузии примесных атомов вдоль тройных стыков использовались цилиндрические расчетные блоки, как на рисунках 7.2 или 7.10. Описание создания расчетного блока приведено в начале предыдущего параграфа. Влияние концентрации примесей на диффузию по границам зерен было рассмотрено в предыдущей главе. Очевидно, что основные закономерности будут повторяться и для диффузии по тройным стыкам. В настоящем разделе внимание было обращено на влияние избыточного свободного объема на диффузию вдоль тройных стыков.

Рассматривались два типа тройных стыков: $\langle 111 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$ и $\langle 100 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$. Свободный объем вводился путем удаления определенного количества случайно выбранных атомов из расчетного блока еще на стадии расплавленного состояния (как на рисунке 7.4 а). Затем моделировалась кристаллизация, при которой избыточный свободный объем концентрировался преимущественно в области тройного стыка.

В качестве примесных атомов в данном исследовании рассматривались только атомы кислорода. Концентрация вводимых атомов кислорода составляла 7%. При более высокой концентрации оказывалось проблематичным провести кристаллизацию расчетного блока Al.

Продолжительность молекулярно-динамических экспериментов при определении коэффициентов диффузии составляла 300 пс, в течение которых температура расчетного блока оставалась постоянной – $0,9 \cdot T_{пл}$ (1553 К для Ni, 1112 К для Ag и 840 К для Al).

После основного эксперимента проводилось охлаждение расчетного блока для исключения тепловых смещений атомов. Коэффициент диффузии рассчитывался только вдоль оси Z, т.е. вдоль линии тройного стыка, в расчетной области радиусом 10 Å (рисунок 7.10). В работах [367, 396, 405] показано, что диффузия вдоль тройного стыка протекает преимущественно в области радиусом

примерно 5 Å. Однако введение примесей приводит к существенному расширению области стыка и увеличению его «диффузионного» радиуса.

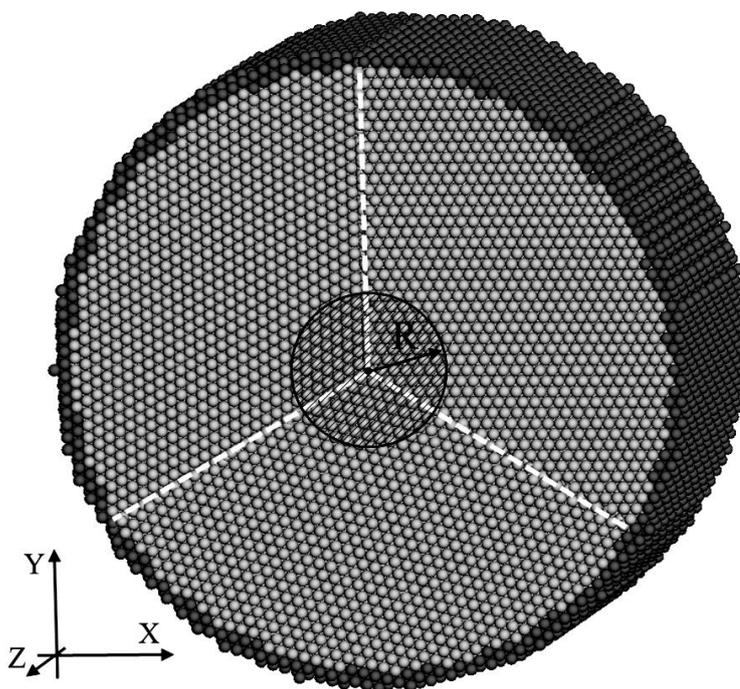


Рисунок 7.10 – Расчетная область радиуса R , для которой вычислялся коэффициент диффузии вдоль тройного стыка

На рисунке 7.11 приведены графики зависимостей коэффициента самодиффузии вдоль тройных стыков $\langle 111 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$ и $\langle 100 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$ от свободного объема в них при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$. Свободный объем измерялся в процентах удаленных до кристаллизации атомов и варьировался от 0% до 2%.

Примечательно, что для трех разных металлов полученные значения и зависимости оказались схожими при одном и том же отношении температуры к температуре плавления металла. Тройные стыки границ наклона с осью разориентации $\langle 100 \rangle$ имели большую диффузионную проницаемость, чем стыки границ $\langle 111 \rangle$. Аналогичный результат, но для зернограничной диффузии, был получен в предыдущей главе, а также в работах [56, 155]. Значения коэффициентов диффузии в данном случае ниже, чем, например, полученные в п. 6.2 для диффузии по большеугловым границам $\langle 111 \rangle$ (рисунок 6.16) и $\langle 100 \rangle$ (рисунок 6.18). Фактически диффузия вдоль тройных стыков протекает более

интенсивно, чем вдоль границ зерен. Дело в том, что для расчета коэффициента диффузии вдоль тройного стыка в настоящей работе использовалась большая расчетная область – радиусом 10 \AA , тогда как для границ зерен в предыдущей главе область имела ширину 7 \AA .

Судя по полученным графикам, наличие свободного объема приводит к повышению коэффициента диффузии. Об этом также говорилось в работах [366, 367]. В [366, 367] было, например, получено, что для тройных стыков, содержащих избыточный свободный объем, энергия активации самодиффузии ниже по сравнению со стыками без дополнительного свободного объема: $0,41 \text{ эВ}$ для стыков границ $\langle 100 \rangle 18^\circ/18^\circ/36^\circ$ и $0,43 \text{ эВ}$ для стыков границ $\langle 111 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$. Без введения дополнительных вакансий в расчетные блоки до кристаллизации рассматриваемые тройные стыки имели одинаковую энергию активации – $0,59 \text{ эВ}$.

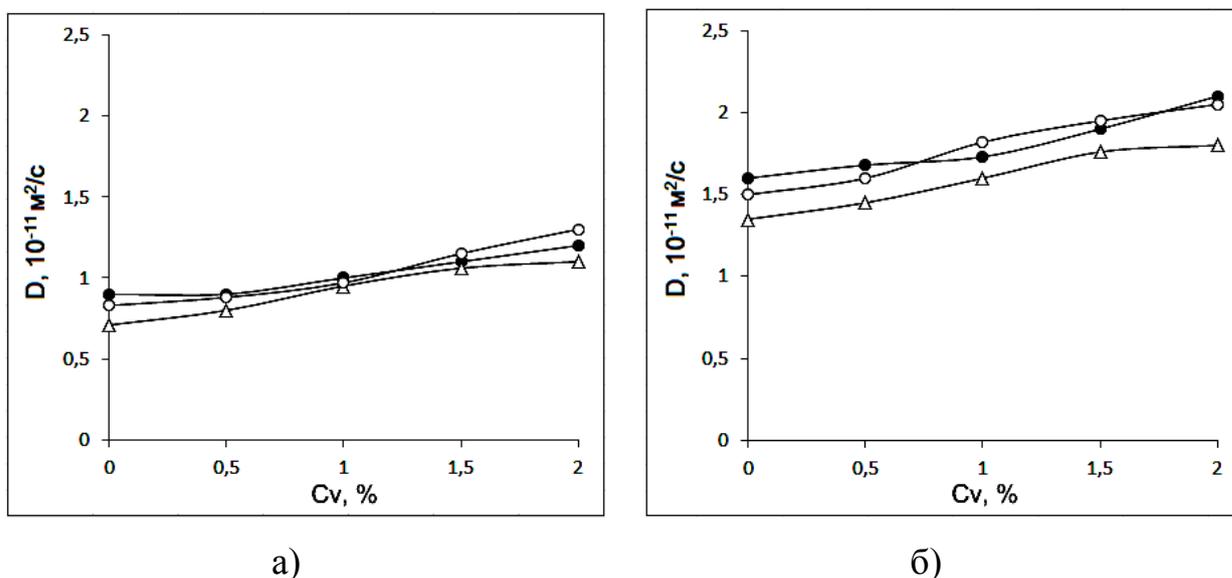


Рисунок 7.11 – Графики зависимостей коэффициента самодиффузии вдоль тройных стыков от свободного объема в них при температуре $0,9 \cdot T_{nl}$ для Ni (●), Ag (○) и Al (Δ): а) $\langle 111 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$; б) $\langle 100 \rangle 15^\circ/15^\circ/30^\circ$

Диффузия примесных атомов также ускоряется при увеличении свободного объема в тройном стыке (рисунок 7.12). При этом, как и в случае диффузии по границам зерен, углерод диффундирует более интенсивно, чем атомы азота и

кислорода. По всей видимости, этот эффект связан с тенденцией атомов углерода образовывать агрегаты, и после их формирования следует ожидать снижение диффузионной подвижности атомов углерода.

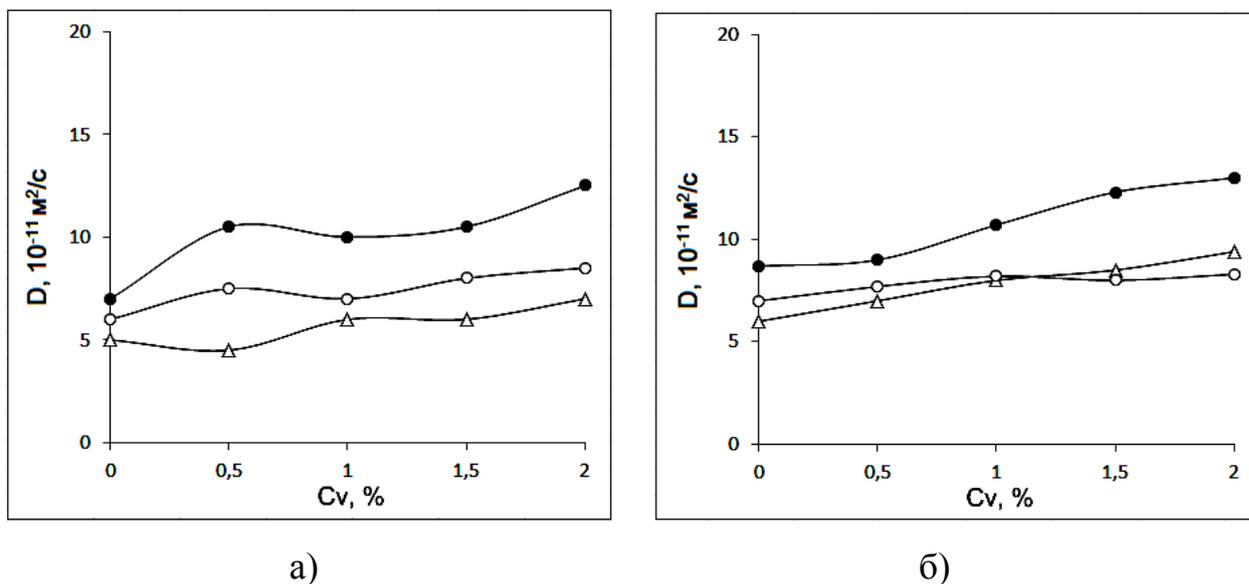


Рисунок 7.12 – Графики зависимостей коэффициента диффузии примесных атомов кислорода вдоль тройных стыков от свободного объема в них при температуре $0,9 \cdot T_{пл}$: а) $\langle 111 \rangle$ $15^\circ/15^\circ/30^\circ$;
б) $\langle 100 \rangle$ $15^\circ/15^\circ/30^\circ$ для Ni (●), Ag (○) и Al (Δ)

7.4 Миграция тройных стыков в металлах

Для крупнозернистых поликристаллов, в соответствии с классической теорией роста зерна, тройные стыки имеют бесконечную подвижность, а рост зерна предопределен в основном скоростью миграции границ зерен [407]. Для ряда материалов, в частности нанокристаллических, эти положения вызывают массу дискуссий. В частности в экспериментальных работах [355, 356, 408, 409] и по данным компьютерного моделирования роста зерен [357, 358, 410, 411], выполненных коллективом ученых под руководством Швиндлермана Л.С. установлено, что подвижность тройных стыков границ зерен носит конечный характер. Позднее к такому выводу приходят и авторы работ [412 – 416].

На конечную подвижность существенное влияние оказывают перемещение тройных стыков и трансформации дефектной структуры на границах зерен. В частности на рисунке 7.13 показано перемещение тройного стыка, сопровождающееся трансформациями зернограничных дислокаций и перераспределением точечных дефектов вблизи тройного стыка. Такие процессы весьма медленные и/или требуют преодоления энергетических барьеров.

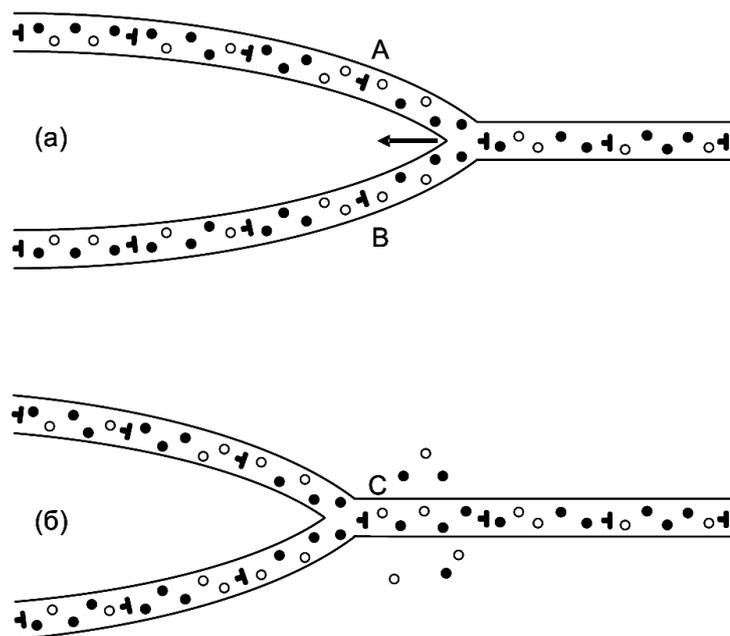


Рисунок 7.13 – Перемещение тройного стыка из (а) начального положения в (б) новое положение, сопровождающееся слиянием зернограничных дислокаций А и В, образованием новой зернограничной дислокации С и перераспределением вакансий (○) и примесей (● вблизи тройного стыка) [407]

Слияние дислокаций А и В (рисунок 7.13 а) приводит к формированию новой дислокации С на границе зерна (рисунок 7.13 б) во время перемещения тройного стыка, характеризуется энергетическим барьером, обусловленным изменением полей напряжений дислокаций. Иная геометрия миграции тройных стыков границ зерен может привести к зарождению дисклинационных дефектов [417]. Лимитирующим фактором перераспределения точечных дефектов в окрестности движущегося тройного стыка (рисунок 7.13) являются медленные диффузионные процессы во внутренних областях зерен и по их границам [407, 418]. В связи с этим подвижность тройного стыка отлична от подвижности границ зерен и является

конечной величиной. По данным [407] скорость перемещения тройных стыков может быть существенно меньше скорости миграции границ зерен.

Теоретическое обоснование тормозящего эффекта тройных стыков при миграции границ зерен, способного кардинально менять кинетику роста зерен, получило развитие в работах [411, 418]. Согласно работ [357, 358, 410 – 411, 418] ограничение подвижности тройных стыков приводит к отклонению от равновесных значений углов между границами в тройном стыке (рисунок 7.14). Это изменяет кривизну границ зерен и движущую силу для роста зерен. В общем случае тройные стыки тормозят роста зерен когда подвижность тройных стыков ниже подвижности границ зерен.

Серия работ [355 – 358, 408 – 410] свидетельствует, о существовании в металлах двух температурных участков движения системы границ с тройным стыком. При достаточно низких температурах стык оказывает тормозящее влияние на подвижность системы (стыковая кинетика), его подвижность меньше, чем границ зерен. При относительно высоких температурах подвижность системы лимитирована подвижностью границ зерен (граничная кинетика). Для разных материалов и типов границ зерен характерны различные температуры перехода от стыковой к граничной кинетике.

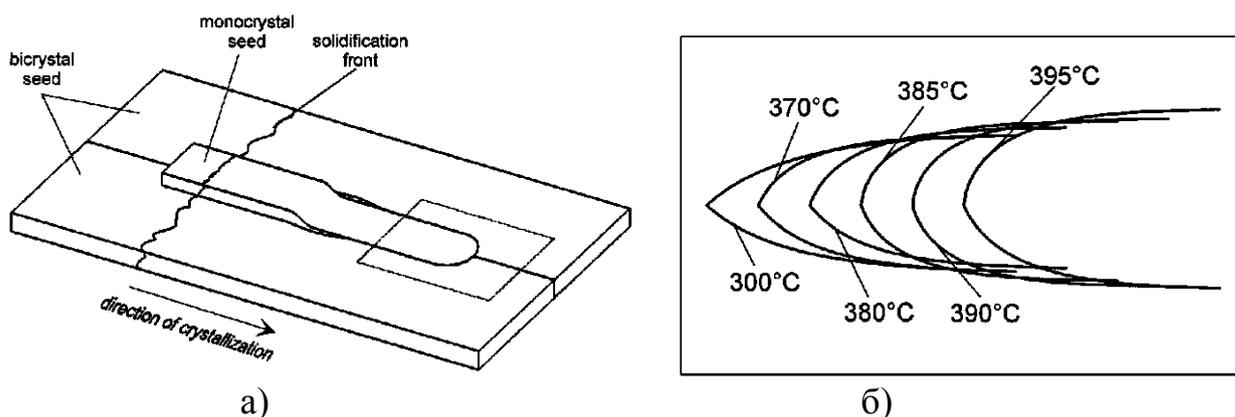


Рисунок 7.14 – Экспериментальное исследование миграции тройного стыка в Zn в работе [356]: а) методика создания трикристалла (прямоугольником выделена область, используемая в основных экспериментах); б) эволюция формы стыка границ зерен в процессе его миграции при изменении температуры

Такой эффект тройных стыков в процессе роста зерна снижает скорости структурных трансформаций [411]. По данным компьютерного моделирования [411], при определенных условиях тормозящий эффект тройных стыков в двумерном поликристалле полностью подавляет рост зерен. Анализ результатов компьютерного моделирования [358, 410] свидетельствует об усилении тормозящего эффекта тройных стыков на рост зерен в двумерных поликристаллах при уменьшении температуры и среднего размера зерна. Очевидно в нанокристаллических материалах, где плотность тройных стыков чрезвычайно высока, прогнозируется радикальное влияние последнего фактора на рост зерен. Теоретические оценки [419] показывают, что тормозящий эффект тройных стыков в двумерных нанокристаллических структурах может полностью подавить рост зерен. Эти оценки представляют практический интерес в целях обоснования экспериментальных данных о высокой структурной устойчивости ряда нанокристаллических материалов [357]. В частности, теоретические обоснования тормозящего влияния тройных стыков на рост зерен в нанокристаллических материалах подтверждают данные эксперимента [357], в процессе которого зафиксировано повышение структурной устойчивости нанокристаллических образцов Au и Cu с уменьшением среднего размера зерен, соответственно увеличением плотности ансамбля тройных стыков.

Теоретические и экспериментальные исследования коллектива ученых под руководством Швиндлермана Л.С. внесли существенный вклад в развитие представлений о подвижности тройных стыков границ зерен в металлах. Однако и в настоящее время имеется ряд нерешенных вопросов. В их числе накопление количественных данных, по структурным и энергетическим характеристикам миграции тройных стыков для различных металлов и их зависимостям от внешних и внутренних факторов, установление роли, механизмов и количественных данных по влиянию дефектов кристаллической решетки и примесей на подвижность стыков, а так же выявление ведущих атомных механизмов процессов перестройки и миграции тройных стыков границ разного типа.

7.4.1 Моделирование миграции тройных стыков в Ni

В настоящей работе с целью исследования процессов миграции тройного стыка создана модель, включающая аналогичную работам под руководством Швиндлермана Л.С. [355 – 358, 409, 410], конфигурацию границ в стыке (рисунок 7.14). Расчетный блок молекулярно-динамической модели – пластина толщиной 6 атомных плоскостей (рисунок 7.15). Для стыка границ наклона $\langle 111 \rangle$ расчетный блок имел высоту 259 Å, ширину 172 Å и толщину 12,2 Å. В случае стыка границ $\langle 100 \rangle$ – 264 Å, 176 Å и 10,6 Å соответственно. Блоки содержали порядка 50000 атомов. Вдоль оси Z (рисунок 7.15) симитировано бесконечное повторение структуры (периодические граничные условия). На краю расчетного блока границы зерен зафиксированы. Это подразумевает сохранение ориентации кристаллической решетки трех разных зерен на границе блока. Для этого границы блока по осям X и Y жестко закреплены с целью фиксации заданной разориентации зерен.

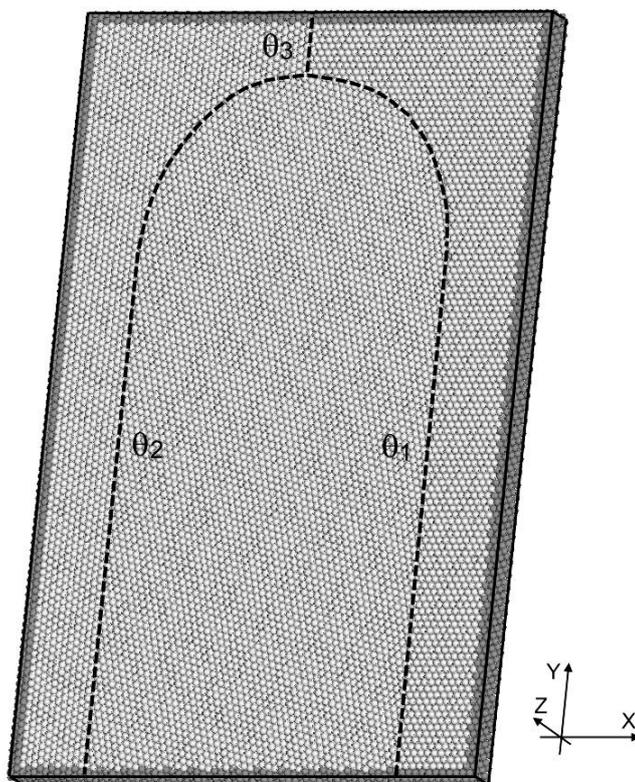


Рисунок 7.15 – Схема расчетного блока для моделирования миграции тройного стыка $\langle 111 \rangle$ $15^\circ/15^\circ/30^\circ$ (атомы \bullet по краям расчетного блока неподвижны – жесткие граничные условия)

По данным [355, 356, 409], применяемая в модели конфигурация границ (рисунок 7.15, θ_1 , θ_2 , θ_3 – углы разориентации границ зерен) способствует постоянству скорости миграции стыка в противоположном оси Y направлении. Натяжения границ 1 и 2, тянут вниз границу 3, формируют силу, обеспечивающую миграцию стыка, увеличивая ее длину, длины границ при этом 1 и 2 уменьшаются.

В исследованиях [355, 356, 409] установлено, что миграция тройного стыка тем быстрее, чем слабее поверхностное натяжение границы 3 по сравнению с натяжением границ 1 и 2. Значительное влияние, на подвижность тройного стыка оказывает подвижность самих границ. По данным [168, 222] малоугловые границы мигрируют медленнее большеугольных. По этой причине для исследования использованы именно тройные стыки, как удовлетворяющие обоим условиям.

В целях определения участка с постоянными значениями силы и скорости движения стыка построена динамика изменения скорости движения тройного стыка во времени. На рисунке 7.16 приведен пример этой зависимости для стыка $\langle 111 \rangle 30^\circ/20^\circ/10^\circ$ при температуре 1700 К.

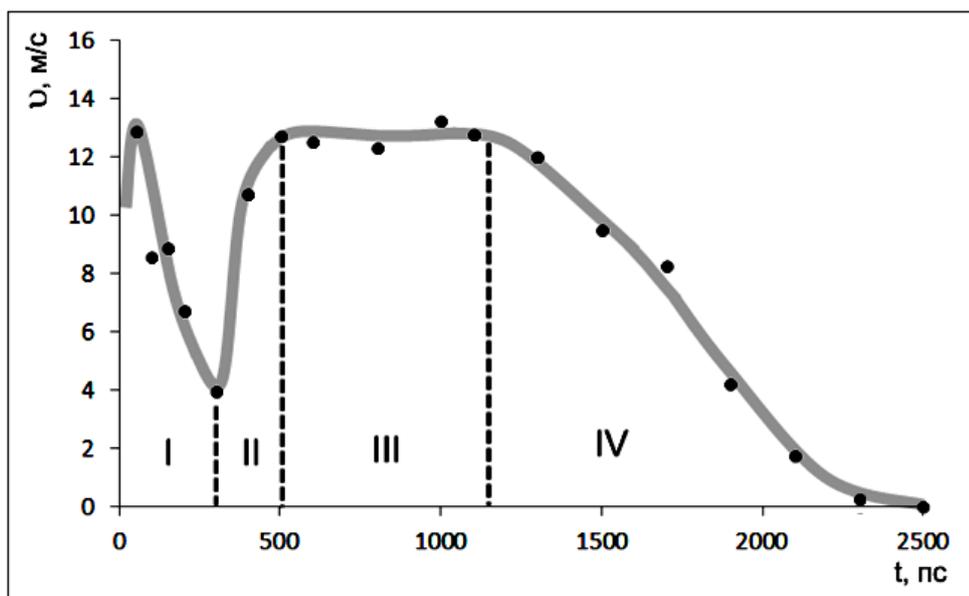


Рисунок 7.16 – Зависимость скорости миграции тройного стыка $\langle 111 \rangle 30^\circ/20^\circ/10^\circ$ от времени при температуре 1700 К

Зависимости $v=f(t)$ для всех рассматриваемых тройных стыков качественно аналогичны. Из рисунка 7.16 видно, что скорость миграции тройного стыка не постоянна. Участок, с постоянной скоростью имеет относительно небольшую протяженность.

Для установленной зависимости характерны четыре участка:

I – начало миграции стыка с относительно высокой скоростью, сопровождающееся резким ее снижением;

II – рост скорости миграции стыка до участка стабилизации;

III – миграция стыка фактически с постоянной скоростью;

IV – снижение скорости миграции до нуля.

Скорость миграции тройного стыка рационально измерять на участке III. На рисунке 7.17 с помощью визуализатора средних расстояний между соседними атомами показано положение тройных стыков, демонстрирующее причину такого характера изменения скорости во времени.

На начальном участке происходит миграция границ 1 и 2 (боковые границы) вблизи стыка (рисунок 7.17 а). При этом угол между границами 1 и 2 уменьшается, а сила, провоцирующая миграцию стыка, увеличивается. Далее углы в стыке стабилизируются и сила резко уменьшается (участок II). Для ее появления необходимо натяжение границ. На рисунке 7.17 б сила минимальна, стык мигрирует с небольшой скоростью. При этом происходит «донатяжение» границ 1 и 2. На рисунке 7.17 в представлено состояние, соответствующее участку III с постоянной скоростью миграции стыка. Рисунок 7.17 г (участок IV) соответствует приближению стыка к своему равновесному состоянию в расчетном блоке, происходит замедление скорости и увеличение угла между границами 1 и 2.

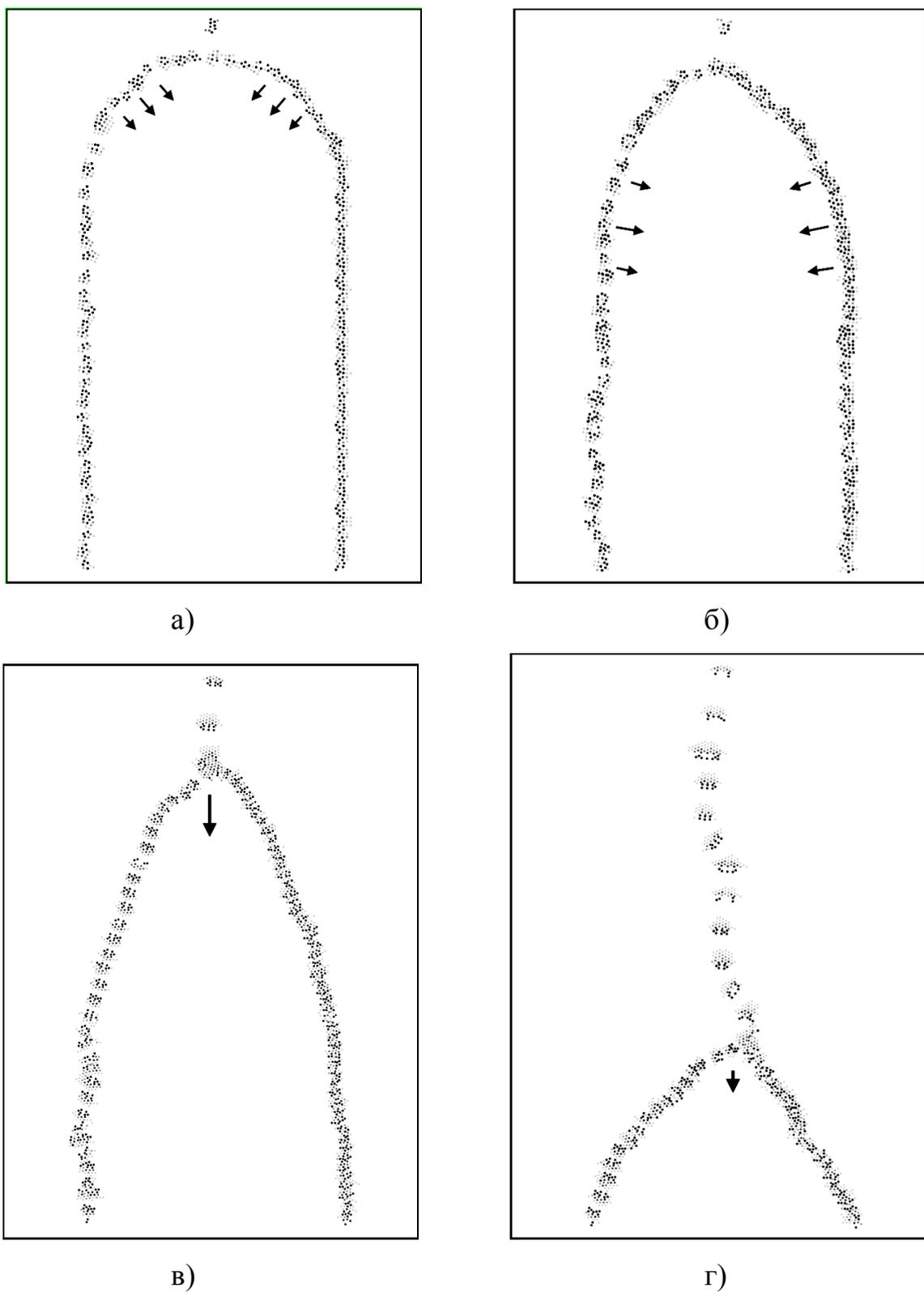


Рисунок 7.17 – Положения тройного стыка $\langle 111 \rangle 30^\circ/20^\circ/10^\circ$ в различные моменты времени в процессе компьютерного эксперимента при температуре 1700 К: а) 0 пс; б) 100 пс; в) 400 пс; г) 1500 пс

7.4.2 Механизм миграции тройного стыка

Анализ результатов исследований, проведенных с помощью компьютерного моделирования, выявил ряд особенностей миграции тройных стыков. В первую очередь необходимо констатировать, что при прочих равных условиях быстрее мигрируют тройные стыки границ наклона с осью разориентации $\langle 111 \rangle$, по сравнению со стыками границ $\langle 100 \rangle$. Характерно, что границы зерен наклона мигрируют интенсивнее с увеличением угла разориентации.

Установлено, что при удлинении границы 3 вследствие перемещения тройного стыка формирование новых зернограничных дислокаций происходит с образованием зигзагообразных смещений атомов. На рисунке 7.18 представлены примеры подобных смещений (показаны отрезками, соединяющими начальную и конечную позиции) атомов при миграции тройных стыков $\langle 111 \rangle$ $30^\circ/25^\circ/5^\circ$ и $\langle 100 \rangle$ $30^\circ/20^\circ/10^\circ$.

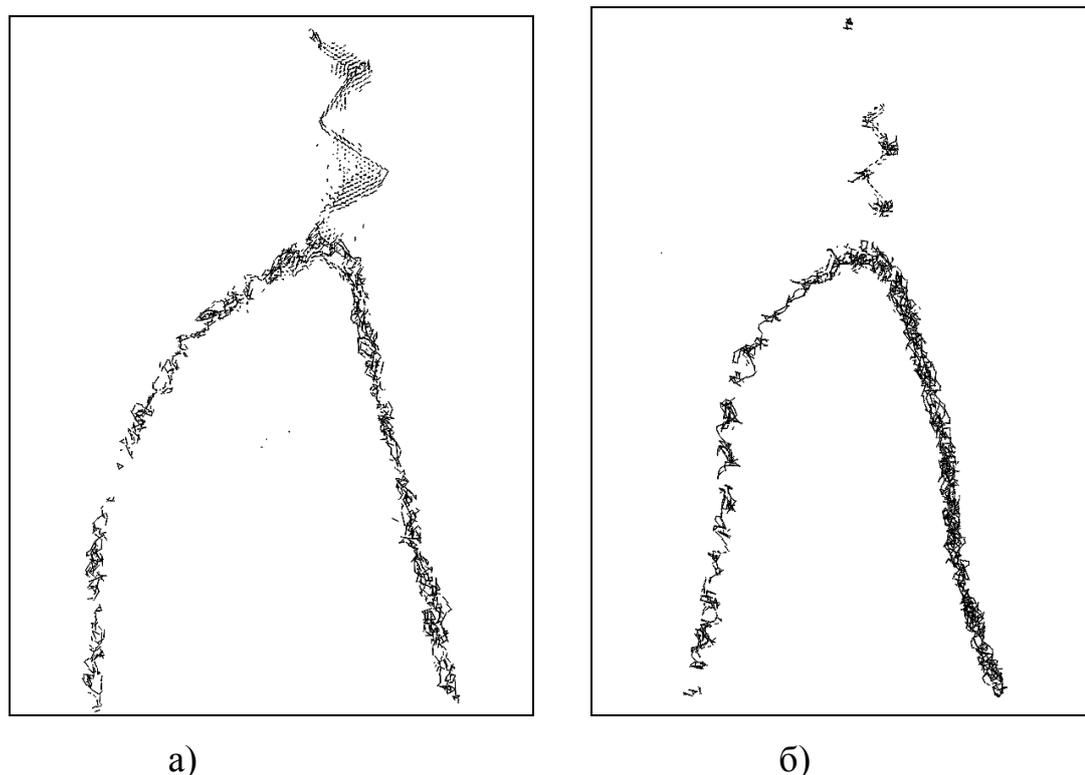


Рисунок 7.18 – Атомные смещения (более 1 Å) в процессе миграции тройных стыков при температуре 1700 К: а) $\langle 111 \rangle$ $30^\circ/25^\circ/5^\circ$ (с 750 до 800 пс от начала моделирования); б) $\langle 100 \rangle$ $30^\circ/20^\circ/10^\circ$ (с 1200 до 1330 пс)

Упорядоченные атомные смещения при удлинении границ с большим углом разориентации не зафиксированы. В то же время при поперечной миграции большеугловых границ установлены упорядоченные смещения атомов в виде сетки с квадратными (границы $\langle 100 \rangle$ рисунок 7.19) или шестиугольными (границы $\langle 111 \rangle$ рисунок 7.20) ячейками. Размер ячеек обратно пропорционален углу разориентации. При достаточно больших углах разориентации (30° , 20° , 15°), соответствующих большеугловым границам, в которых не выделяют отдельные зернограницные дислокации, при миграции смещения атомов выглядели аналогично малоугловым границам.

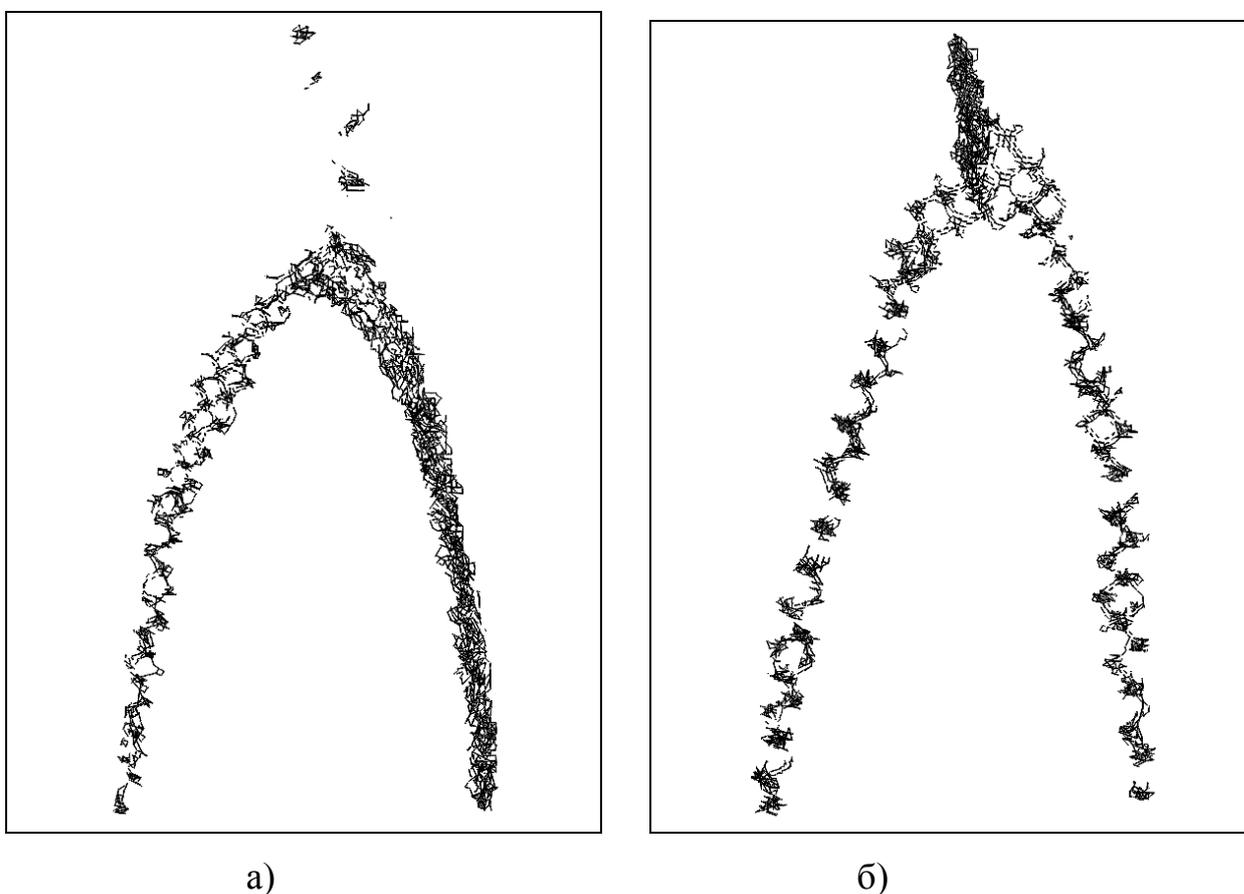


Рисунок 7.19 – Атомные смещения (более 0,1 нм) в процессе миграции тройных стыков при температуре 1700 К: а) $\langle 100 \rangle$ $30^\circ/20^\circ/10^\circ$ (с 1700 до 2200 пс от начала моделирования); б) $\langle 100 \rangle$ $15^\circ/15^\circ/30^\circ$ (с 3750 до 4500 пс)

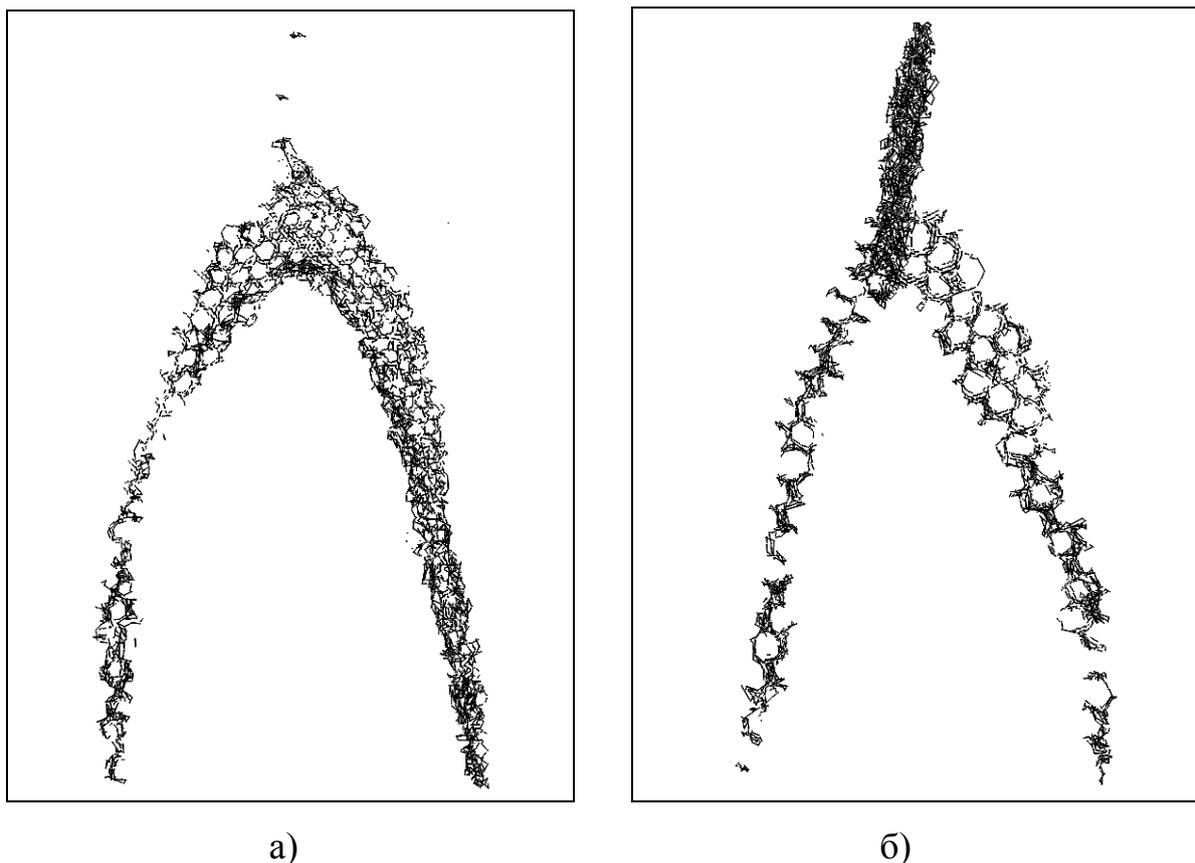


Рисунок 7.20 – Атомные смещения в процессе миграции тройных стыков при температуре 1700 К: а) $\langle 111 \rangle$ $30^\circ/20^\circ/10^\circ$ (с 250 до 600 пс от начала моделирования); б) $\langle 111 \rangle$ $15^\circ/15^\circ/30^\circ$ (с 3000 до 3750 пс)

В главе 6, в п. 6.4, проанализирован механизм миграции малоугловых границ наклона с осями разориентации $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (рисунок 6.26). В случае миграции тройных стыков имеет место тот же самый механизм. Ряд парных зернограницных дислокаций в процессе изменения длины границы Σ расщепляется со сменой дислокаций-партнеров. Это приводит к формированию зигзагообразных смещений атомов (рисунок 7.18). Расщепленные дислокации скользят, переползаний не зафиксировано. При удлинении границ новые, геометрически необходимые, дислокации образуются преимущественно из тройного стыка. Характерно, что при этом, появляется отдельно одна дислокация из пары. Далее происходит перераспределение дислокаций-партнеров на удлиняющейся границе вблизи стыка. Это вызывает зигзагообразные атомные смещения (рисунок 7.18).

При движении тройного стыка миграция границ 1 и 2 протекает посредством рассмотренного выше механизма расщепления и смены дислокаций-партнеров. Из рисунка 7.19 видно, что при миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ смещения атомов в результате действия данного механизма образуют сетку с квадратными ячейками. При миграции границ $\langle 111 \rangle$ добавляется механизм совместного скольжения парных зернограничных дислокаций (2 на рисунке 6.26 б). Парные дислокации границ $\langle 111 \rangle$, по сравнению с зернограничными дислокациями границ $\langle 100 \rangle$, имеют общие плоскости скольжения, вдоль которых они могут скользить со сравнительно низкой энергией активации. При одновременной миграции и сокращении границы $\langle 111 \rangle$ (как в случае границ 1 и 2) в рассматриваемой модели, наблюдалось комбинированное действие механизмов совместного скольжения парных зернограничных дислокаций и их расщепления со сменой дислокаций-партнеров. При этом смещения атомов имеют форму шестиугольной сетки (рисунок 7.20).

7.4.3 Влияние примесных атомов на скорость миграции тройных стыков

Примесные атомы вводились в расчетную ячейку, содержащую тройной стык, случайно по всему объему ячейки в октаэдрические пустоты кристаллической решетки. Влияние примесей рассмотрено только для тройного стыка $\langle 111 \rangle$ $30^\circ/20^\circ/10^\circ$, который обладает достаточно высокой скоростью миграции в данной модели. Азот и водород в данном исследовании не участвовали, в качестве примесей рассматривались только углерод и кислород. Исследования проводились при температуре $0,95 \cdot T_{пл}$.

Введение примесных атомов углерода и кислорода, как и в случае миграции границ зерен, приводило к существенному снижению подвижности тройных стыков. Причем для Al при концентрациях примесей выше 5% измерить скорость движения тройного стыка не удалось – даже в течение сравнительно длительных компьютерных экспериментов тройной стык оставался на месте.

На рисунке 7.21 представлены зависимости скорости миграции тройного стыка $\langle 111 \rangle 30^\circ/20^\circ/10^\circ$ при температуре $0,95 \cdot T_{пл}$ от концентрации примесных атомов. Данные зависимости качественно схожи с полученными ранее зависимостями для миграции границ зерен (рисунки 6.32 и 6.33). Основное отличие заключается в меньшей скорости миграции тройного стыка по сравнению со скоростью миграции границ зерен.

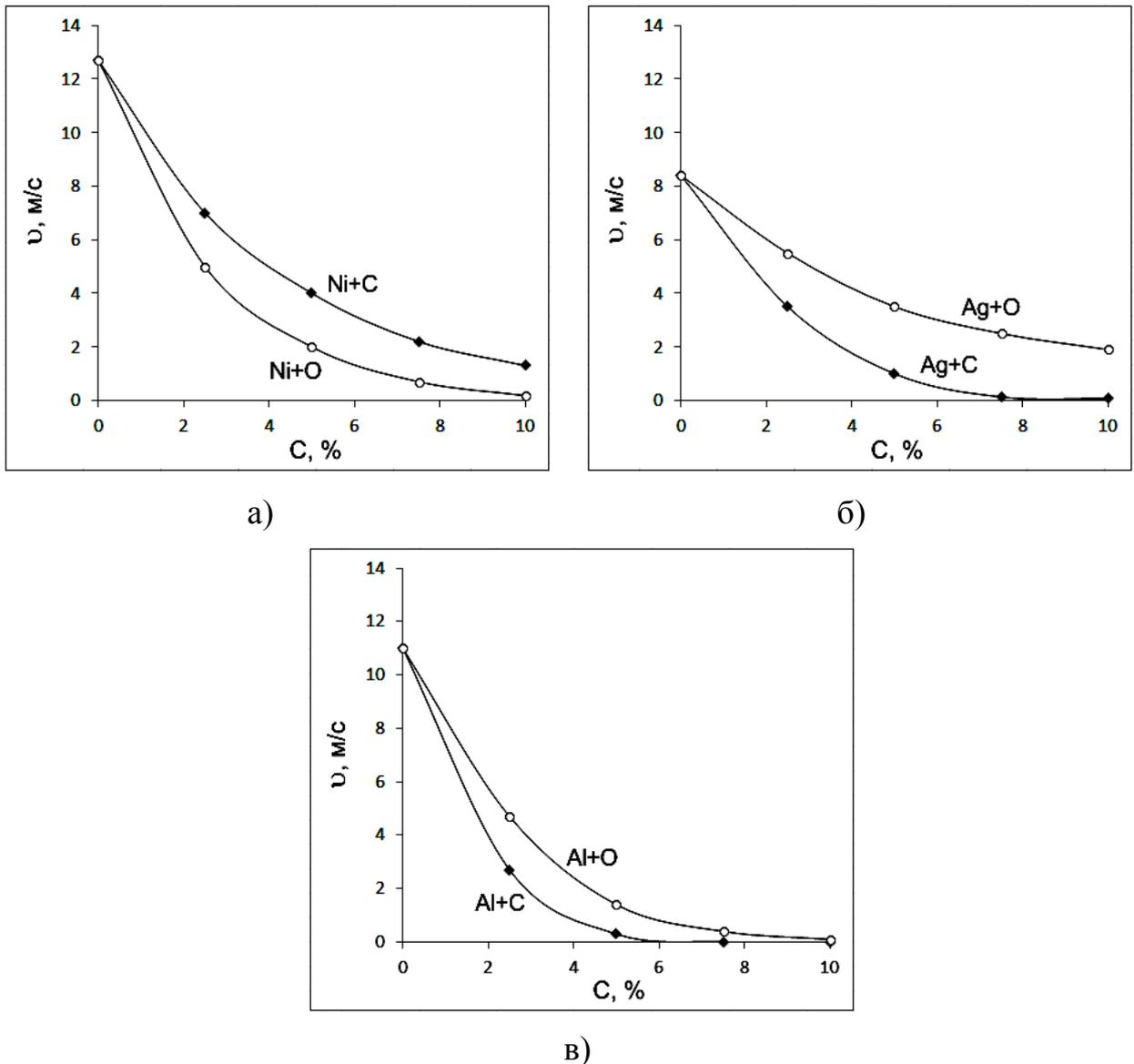


Рисунок 7.21 – Зависимость скорости миграции тройного стыка $\langle 111 \rangle 30^\circ/20^\circ/10^\circ$ при температуре $0,95 \cdot T_{пл}$ от концентрации примесных атомов C и O: а) в Ni; б) в Ag; в) в Al

Механизм торможения миграции тройного стыка примесными атомами аналогичен механизму торможения миграции границ зерен. Атомы углерода стремились образовать агрегаты, которые, закрепляясь на границах зерен, становятся эффективными стопорами и препятствуют перемещению боковых границ 1 и 2. Атомы кислорода не образуют агрегаты, но вследствие высоких значений энергии связи с границами также эффективно тормозят их миграцию.

Выводы по главе 7

1. Наличие примесей легких элементов приводит к существенному замедлению скорости движения фронта кристаллизации в металлах. При этом наибольшее влияние оказывает сила связи атомов примеси и металла, и в меньшей степени – соотношение их радиусов. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую они вызывают, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации. Важной причиной замедления кристаллизации примесями может служить снижение энергии миграции атомов в расплаве вследствие образования сравнительно крепких связей атомов металла с примесями.

2. С увеличением доли свободного объема в тройных стыках увеличивается коэффициент самодиффузии и диффузии примесных атомов вдоль стыка. При этом, как и в случае диффузии по границам зерен, углерод диффундирует более интенсивно, чем атомы азота и кислорода, что, по всей видимости, проявляется только на стадии формирования агрегатов атомов углерода.

3. При миграции тройного стыка удлинение одной из границ и миграция двух других с осью разориентации $\langle 100 \rangle$ осуществляется посредством расщепления парных зернограницных дислокаций с последующей сменой дислокаций-партнеров. Смена дислокаций-партнеров происходит за счет скольжения расщепленных дислокаций, переползание дислокаций в настоящей

работе в процессе миграции границ не наблюдалось. 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. Тройные стыки границ $\langle 111 \rangle$ мигрируют быстрее, чем стыки границ $\langle 100 \rangle$, что, по всей видимости, объясняется сравнительно низкой энергией активации совместного скольжения парных дислокаций в случае границ $\langle 111 \rangle$.

4. Введение примесных атомов углерода и кислорода, как и в случае миграции границ зерен, приводит к существенному снижению подвижности тройных стыков. Атомы углерода стремятся образовать агрегаты, которые, закрепляясь на границах зерен, становятся эффективными стопорами, препятствуя перемещению границ. Атомы кислорода не образуют агрегаты, но из-за высоких значений энергии связи с границами также эффективно тормозят их миграцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования с помощью метода молекулярной динамики взаимодействия примесных атомов легких элементов с различными дефектами в ГЦК металлах сделаны следующие **выводы**:

1. Получены значения энергии активации диффузии примесных атомов легких элементов Н, С, N, О в ГЦК решетке рассматриваемых металлов. Показано, что ведущий механизм диффузии примесных атомов в ГЦК кристалле заключается в последовательной миграции через октаэдрические и тетраэдрические пустоты.

2. Рассчитаны энергии связи примесных атомов с различными дефектами кристаллической структуры в Ni, Ag, Al: вакансиями, бивакансиями, тетраэдрами дефектов упаковки, собственными межузельными атомами, частичными и вершинными дислокациями. Найдены предпочтительные места расположения примесных атомов в данных дефектах.

3. Подвижность собственных межузельных атомов (с.м.а.) существенно снижается при введении примесей в металл. При введении 10 ат.% атомов примесей энергия активации миграции с.м.а. увеличивается в несколько раз. При этом снижается вклад краудионного механизма, миграция межузельного атома осуществляется преимущественно за счет гантельного механизма.

4. Полным комплексом, преимущественно обеспечивающим пластические сдвиги в ГЦК металлах, являются две пары частичных дислокаций в одной плоскости скольжения $\{111\}$ с заключенными между ними дефектами упаковки, то есть не одна, а две, так называемые, полные дислокации $1/2\langle 110 \rangle$.

5. Энергия связи примесных атомов с частичными дислокациями значительно меньше, чем с вершинными, что свидетельствует об относительно слабой тенденции к формированию атмосферы Коттрелла вокруг частичных дислокаций в ГЦК металлах по сравнению с вершинными дислокациями.

6. Пороги на дислокациях являются предпочтительным местом сегрегации для примесных атомов преимущественно в металлах со сравнительно небольшим параметром решетки. В Al и Ag энергия связи примесных атомов с порогом на вершинной дислокации ниже, чем с неискривленной дислокацией.

7. Найдены значения энергии активации диффузии примесных атомов вдоль ядра дислокации. Полученные значения ниже в несколько раз энергии активации диффузии примесей в чистом кристалле.

8. Найдены зависимости порогового напряжения скольжения дислокации в ГЦК металлах от концентрации примесных атомов. Пороговое напряжение повышается от 7–9 МПа в чистом металле до 1–2 ГПа при введении 10 ат.% примесных атомов. Причиной значительного роста порогового напряжения при введении примесей является преимущественно закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями (т.е. механизм Сузуки).

9. Примеси в большинстве случаев приводят к увеличению коэффициента самодиффузии по границам зерен, что обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникают дополнительные искажения и свободный объем. При этом чем меньше изначально граница зерен содержит свободного объема, тем сильнее примеси оказывают влияние на самодиффузию вдоль нее. В связи с этим, наибольшее влияние примесей наблюдалось для границ наклона $\langle 110 \rangle$ и наименьшее – для границ $\langle 100 \rangle$.

10. Миграция границ наклона сопровождается согласованным разделением структуры зерна, в сторону которого происходит миграция, на области одинаковой формы и размера, поворачивающиеся на угол разориентации до достижения кристаллической ориентации другого зерна. Размер областей зависит от угла разориентации и для малоугловых границ равен расстоянию между соседними дислокациями.

11. Наиболее быстро мигрируют границы с осью разориентации $\langle 111 \rangle$. Границы $\langle 100 \rangle$, при той же температуре и угле разориентации, мигрируют примерно в 1,5–2 раза медленнее, а границы $\langle 110 \rangle$ – примерно в 5–10 раз.

12. Механизм миграции малоугловых границ наклона $\langle 100 \rangle$ заключается в расщеплении парных зернограничных дислокаций с последующей сменой дислокаций-партнеров. В границах с осью разориентации $\langle 111 \rangle$, помимо расщепления дислокаций, имеет место дополнительный механизм: совместное скольжение парных зернограничных дислокаций. В малоугловых границах $\langle 110 \rangle$ также присутствуют два набора дислокаций, но они не всегда объединяются в одном ядре, как это часто имеет место в границах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Отмечено, что при миграции границ $\langle 110 \rangle$ необъединенные дислокации принимают более активное участие, чем менее подвижные объединенные дислокации.

13. Скорость миграции границ зерен в интерметаллиде Ni_3Al значительно ниже, чем в Ni (примерно в три раза при температуре 1700 К). Причиной этого является, в частности, образование разупорядоченной области позади мигрирующей границы в Ni_3Al .

14. Введение примесных атомов углерода и кислорода приводит к существенному снижению подвижности границ зерен. Атомы углерода стремятся образовать агрегаты, которые, закрепляясь на границах зерен, становятся эффективными стопорами, препятствуя перемещению границ. Атомы кислорода не образуют агрегаты, но из-за высоких значений энергии связи с границами также эффективно тормозят их миграцию.

15. Наличие примесей легких элементов приводит к существенному замедлению скорости движения фронта кристаллизации в металлах. При этом в первую очередь влияет сила связи атомов примеси и металла, и в меньшей степени – соотношение их радиусов. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую они вызывают, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации. Второй причиной замедления кристаллизации примесями служит снижение энергии миграции атомов в расплаве вследствие образования сравнительно крепких связей атомов металла с примесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольдшмидт Х.Дж.* Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
2. *Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С.* Металлохимические свойства элементов периодической системы. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
3. *Фридель Ж.* Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 660 с.
4. *Гапонцев А.В., Кондратьев В.В.* Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // *Успехи физических наук.* – 2003. – Т. 173, № 10. – С. 1107–1128.
5. *Андреевский Р.А.* Водород в наноструктурах // *Успехи физических наук.* – 2007. – Т. 177, № 7. – С. 721–735.
6. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т.2. – 480 с.
7. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т.42, №7. – С. 1158–1160.
8. *Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Lakhtin A.S., Fishman A.Ya.* Diffusion of light elements in BCC, FCC and HCP metals // *Solid State Phenomena.* – 2008. – V.138. – P. 119–132.
9. *Yue-Lin L., Shuo J., Ying Zh.* Interaction between impurity nitrogen and tungsten: a first-principles investigation // *Chinese Physics B.* – 2012. – V.21, No.1. – 016105.
10. *Калмыков К.Б., Русина Н.Е., Абрамычева Н.Л., Дунаев С.Ф.* Взаимодействие азота со сплавами различных структурных типов // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* – 1999. – Т.40, №3. – С. 172–175.
11. *Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М.* Поведение кислорода в цирконии // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2000. – Т.77, №2. – С. 71–85.
12. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond, Third Edition, 1960. - Cornell University Press, Ithaca. – 664 p.

13. *Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И.* Азот в металлах. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
14. *Зинченко В.М., Сыропятов В.Я., Прусаков Б.А., Перекатов Ю.А.* Азотный потенциал: современное состояние проблемы и концепция развития. – М.: ФГУП «Издательство «Машиностроение», 2003. – 90 с.
15. *Siwka J., Hutny A.* An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels // *Metalurgija*. – 2009. – V.48, No.1. – P. 23–27.
16. *Домрачев Г.А., Лазарев А.И., Каверин Б.С. и др.* Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо–углерод при различном содержании компонентов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т.46, №10. – С. 1901–1915.
17. *Amara H., Roussel J.-M., Bichara C., Gaspard J.-P., Ducastelle F.* Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals: Application to the Ni-C system // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V.79. – 014109.
18. *Siegel D.J., Hamilton J.C.* First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of C in Ni // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V.68. – 094105.
19. *Zhu Y.-A., Dai Y.-C., Chen D., Yuan W.-K.* First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers // *Carbon*. – 2007. – V.45. – P. 21–27.
20. *Мутигуллин И.В.* Особенности взаимодействия атомов углерода на поверхности и в объеме монокристаллов железа, никеля и сплавов на их основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. - Москва, 2010. - 24 с.
21. *Aguiar-Hualde J.M., Magnin Y., Amara H., Bichara C.* Probing the role of carbon solubility in transition metal catalyzing single-walled carbon nanotubes growth // *Carbon*. – 2017. – V.120. – P. 226–232.
22. *Toth L.E.* Transition metal carbides and nitrides. – New York: Academic Press, 1971. – 276 p.
23. *Lee B.-J.* A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–C system // *Acta Materialia*. – 2006. – V.54. – P. 701–711.

24. *Jablonska A., Dabrowski L., Suwalski J., Neov S.* Investigation of low temperature diffusion of carbon in martensite by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction // *Nukleonika*. – 2006. – V.51. – P. 101–104.
25. *Wu H.* Oxygen diffusion through titanium and other hcp metals. Dissertation for the degree of Ph.D., University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA, 2013. – 87 p.
26. *Темкин О.Н.* Химия молекулярного азота // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997. – №10. – С. 98–104.
27. *Fromm E., Mayer O.* Interaction of oxygen and nitrogen with clean transition metal surfaces // *Surface Science*. – 1978. – V.74. – P. 259–275.
28. *Rochana P., Lee K., Wilcox J.* Nitrogen adsorption, dissociation, and subsurface diffusion on the vanadium (110) surface: a DFT study for the nitrogen-selective catalytic membrane application // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V.118. – P. 4238–4249.
29. *Freund H.-J., Bartos B., Messmer R.P.* The adsorption of N₂ on Fe(111): angle resolved photoemission and theoretical model studies // *Surface Science*. – 1987. – V.185. – P. 187–202.
30. *Wang W., Wang G., Shao M.* First-principles modeling of direct versus oxygen-assisted water dissociation on Fe(100) surfaces // *Catalysts*. – 2016. – V.6, No.2. – 29.
31. *Katz G., Kosloff R.* Temperature dependence of nitrogen dissociation on metal surfaces // *Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V.103, No.21. – P. 9475–9481.
32. *Gutterod E.S.* An experimental and computational study of nitrogen activation on promoted ruthenium catalysts. Thesis for the degree of Master of Science, University of Oslo, Oslo, Norway, 2016. – 105 p.
33. *Shah J., Kansara Sh., Gupta S.K., Sonvane Y.* Oxygen adsorption on palladium monolayer as a surface catalyst // *Physics Letters A*. – 2017. – V.381, No.36. – P. 3084–3088.
34. *Hu X., Bjorkman T., Lipsanen H., Sun L., Krasheninnikov A.V.* Solubility of boron, carbon, and nitrogen in transition metals: getting insight into trends from first-principles

calculations // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – V.6. – P. 3263–3268.

35. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K.* Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. – Ohio: American Society for Metals, 1973. – 1435 p.

36. *Gustafson P.* Thermodynamic evaluation of the Fe-C system // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 1985. – V.14. – P. 259–267.

37. *Slane J.A., Wolverson C., Gibala R.* Experimental and theoretical evidence for carbon-vacancy binding in austenite // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2004. – V.35. – P. 2239–2245.

38. *Gegner J., Horz G., Kirchheim R.* Diffusivity and solubility of oxygen in solid palladium // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V.44. – P. 2198–2205.

39. *Kudryk V., Corrigan D.A., Liang W.W.* Precious metals: mining, extraction, and processing. – Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1984. – 621 p.

40. *Figueroa C.A., Wisnivesky D., Alvarez F.* Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel nitriding // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V.92, No.2. – P. 764–770.

41. *Mhaske A., Gawad J., Bonde Ch.* Nitrogen fixation by transition metals: a review // *Scientific Reviews & Chemical Communications*. – 2017. – V.7, No.1. – 102.

42. *Stout R.D., Machmeir P.M., Quattrone R.* Effects of impurities on properties of high-strength steel weld metal // *Welding Research Supplement*. – 1970. – No.11. – P. 521–530.

43. *Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Строганов Ю.Д.* Диффузия азота в титане / В сб.: Методы получения, свойства и применение нитридов / Под ред. Г.В. Самсонова, Т.В. Дубовик, Г.А. Ясинской и др. – Киев: ИПМ, 1972. – С. 29–37.

44. *Sangiovanni D.G., Mei A.B., Hultman L., Chirita V., Petrov I., Greene J.E.* Ab initio molecular dynamics simulations of nitrogen/VN(001) surface reactions: vacancy-catalyzed N₂ dissociative chemisorption, N adatom migration, and N₂ desorption // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V.120. – P. 12503–12516.

45. *Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С.* Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 320 с.
46. *Zhou J., Sun Zh., Ahuja R.* Ab initio study of the phase stability and mechanical properties of 5d transition metal nitrides MN_2 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.472. – P. 425–428.
47. *Ивановский А.Л.* Нитриды и карбиды металлов платиновой группы: синтез, свойства и моделирование // *Успехи химии*. – 2009. – Т.78, №4. – С. 328–344.
48. *Sahnoun M., Parlebas J.C., Driz M., Daul C.* Structural and electronic properties of isostructural transition metal nitrides // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V.18. – P. 3822–3825.
49. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Фазовые равновесия в системе W–C и карбиды вольфрама // *Успехи химии*. – 2006. – Т.75, №7. – С. 687–708.
50. *Bozso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M.* Interaction of nitrogen with iron surfaces: I. Fe(100) and Fe(111) // *Journal of Catalysis*. – 1977. – V.49. – P. 18–41.
51. *Mortensen J.J., Morikawa Y., Hammer B., Norskov J.K.* Density functional calculations of N_2 adsorption and dissociation on a Ru(0001) surface // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V.169, No.1. – P. 85–92.
52. *Dahl S., Tornqvist E., Chorkendorff I.* Dissociative adsorption of N_2 on Ru(0001): a surface reaction totally dominated by steps // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V.192, No.2. – P. 381–390.
53. *Marinova Ts.S., Kostov K.L.* Interaction of oxygen with a clean Ir(111) surface // *Surface Science*. – 1987. – V.185. – P. 203–212.
54. *Brune H., Winterlin J., Trost J., Ertl G., Wiechers J., Behm R.J.* Interaction of oxygen with Al(111) studied by scanning tunneling microscopy // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V.99, No.3. – P. 2128–2148.
55. *Бугаков В.З.* Диффузия в металлах и сплавах. – М.-Л.: Гос. изд-во технико-теоретич. лит-ры, 1949. – 212 с.
56. *Поletaев Г.М.* Атомные механизмы структурно-энергетических превращений в объеме кристаллов и вблизи границ зерен наклона в ГЦК

металлах. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Барнаул, 2008. – 356 с.

57. *Полтаев Г.М., Старостенков М.Д.* Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52, №6. – С. 1075–1082.

58. *Волленбергер Г.Й.* Точечные дефекты / В кн.: Физическое металловедение. Т.3. Физико-механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1987. – С. 5-74.

59. *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 80 с.

60. *Takaki S., Fuss J., Kuglers H., Dedek U., Schultz H.* The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation // Radiation Effects. – 1983. – V.79. – P. 87–122.

61. *Askill J.* Tracer diffusion data for metals, alloys and simple oxides. – New York: Plenum Press, 1970. – 107 p.

62. *Brandes E.A., Brook G.B.* Smithells metals reference book. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. – 1794 p.

63. *Domain C., Becquart C.S., Foct J.* Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe // Physical Review B. – 2004. – V.69. – 144112.

64. *Mehrer H.* Diffusion in Solid Metals and Alloys. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 752 p.

65. *Minkwitz C., Herzig C.* Diffusion of ^{14}C in single and polycrystalline α -titanium // Defect and Diffusion Forum. – 1997. – V.143–147. – P. 61–66.

66. *Лариков Л.Н., Исайчев В.И.* Диффузия в металлах и сплавах. – Киев: Наукова думка, 1987. – 511 с.

67. *Vykhodets V.B., Klotsman S.M., Kurennykh T.Ye., Levin A.D., Pavlov V.A.* Diffusion of oxygen in α -Ti. V. Temperature dependence coefficients of oxygen diffusion // The Physics of Metals and Metallography. – 1989. – V.68. – P. 94–97.

68. Hood G.M., Zou H., Herbert S., Schultz R.J., Nakajima H., Jackman J.A. Oxygen diffusion in α -Zr single crystals // *Journal of Nuclear Materials*. – 1994. – V.210. – P. 1–5.
69. Flinn B.J., Zhang C.S., Norton P.R. Oxygen diffusion along the [0001] axis in Zr(0001) // *Physical Review B*. – 1993. – V.47. – 16499.
70. Ritche I.G., Atrens A. The diffusion of oxygen in alpha-zirconium // *J. Nucl. Mater.* – 1977. – V.67. – P. 254–264.
71. Perkins R.A. Oxygen diffusion in β -zircaloy // *J. Nucl. Mater.* – 1977. – V.68. – P. 148–160.
72. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E. // *Physics of Metals and Metallography*. – 1993. – V.76. – P. 115.
73. Perkins R.A. The diffusion of oxygen stabilized α -zirconium and zircaloy-4 // *J. Nucl. Mater.* – 1978. – V.73. – P.20–29.
74. Arndt R.A., Damask A.C. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron – III. Calorimetry // *Acta Metallurgica*. – 1964. – V.12. – P. 341–345.
75. Vehanen A., Hautajarvi P., Johansson J., Yli-Kaupilla J., Moser P. Vacancies and carbon impurities in α -iron: electron irradiation // *Physical Review B*. – 1982. – V.25. – 762.
76. Weller M., Diehl J. // *Scripta Metall.* – 1976. – V.10. – P. 101–105.
77. Johnson R.A., Dienes G.J., Damask A.C. Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium // *Acta Metallurgica*. – 1964. – V.12. – P. 1215–1224.
78. Atrens A. Dependence of the pinning point dislocation energy on the dislocation structure in zirconium alloys // *Scr. Met.* – 1974. – V.8. – P. 401–412.
79. Cottrell A.H., Bilby B.A. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. – 1949. – V.62. – P. 49–62.
80. Iwanciw J., Podorska D., Wypartowicz J. Simulation of oxygen and nitrogen removal from steel by means of titanium and aluminum // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2011. – V.56. – P. 635–644.

81. *De Castro C.L., Mitchell B.S.* Crystal growth kinetics of nanocrystalline aluminum prepared by mechanical attrition in nylon media // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V.396. – P. 124–128.
82. *Padilla-Campos L.* The interaction of atomic oxygen with small copper clusters. A theoretical approach // *Journal of the Chilean Chemical Society*. – 2005. – V.50. – P. 745–752.
83. *Lucke K., Detert K.* A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities // *Acta Metallurgica*. – 1957. – V.5. – P. 628–637.
84. *Sursaeva V., Zieba P.* Diffusion impurity drag of twin grain boundaries and triple junctions motion in zinc // *Defect and Diffusion Forum*. – 2005. – V.237–240. – P. 578–583.
85. *Максимов Е.Г., Панкратов О.А.* Водород в металлах // *Успехи физических наук*. - 1999. - Т.116, №3. – С. 385-410.
86. *Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И.* Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // *Взаимодействие водорода с металлами*. / Агеев В. Н., Бекман И. Н., Бурмистрова О. П. и др. Под ред. А. П. Захарова. - М.: Наука, 1987. - Гл. 4. - С . 105-143.
87. *Взаимодействие водорода с металлами* / Под. ред. Захарова А.П. М.: Наука, 1987. - 296 с.
88. *Гольцова М.В., Жиров Г.И.* Водородоупругие и водородопластические эффекты на поверхности палладия при его насыщении водородом // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. - 2005. - Vol. 21, № 1. - P. 34-41.
89. *Weber U., Deimel P., Saraev D., Sattler E., Schmauder S., Soppa E.* Influence of hydrogen on the deformation behavior of a ferritic fine-grained low alloy steel // *Computational Materials Science*. - 2005. - Vol. 32. - P. 577-587.
90. *Басиев К.Д., Бигулаев А.А., Кодзаев М.Ю.* Механо-коррозионные процессы в грунтах и стресс-коррозия в магистральных нефтегазопроводах // *Вестник владикавказского научного центра*. - 2005. - Т.5, №1. - С. 47-53.

91. Баранов М.А., Дроздов А.Ю., Чудинов В.Г., Баянкин В.Я. Атомные механизмы развития микротрещины в чистых ГЦК и ОЦК металлах и с примесью водорода // Письма в ЖТФ. - 2000. - Т. 70, № 4. - С. 46-51.
92. Ефименко Л.А., Сидоренко А.В., Иванова Ю.С., Сарафанова Я.А. Оценка степени водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. - 2004. - Vol. 17, № 9. - P. 22-25.
93. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Никитенков Н.Н., Лидер А.М., Мартыненко Ю.В., Сурков А.С., Крёнинг М. Влияние водорода и гелия на свойства конструкционного материала реакторов // Известия РАН. Серия физическая. - 2008. - Т. 72, № 7. - С. 1018-1020.
94. Нечаев Ю.С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов // Успехи физических наук. - 2008. - Т. 178, № 7. - С. 709-726.
95. Спивак Л.В. Синергетические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл-водород // Успехи физических наук. - 2008. - Т. 178, № 9. - С. 897-922.
96. Спивак Л.В. Механическая неустойчивость при фазовых переходах в системах металл-водород // Соросовский образовательный журнал. - 1999. - № 10. - С. 108-114.
97. Семененко К.Н., Клямкин С.Н. Химические аспекты проблемы «металлического» водорода // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. - 2000. - Т. 41, № 2. - С. 142-143.
98. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. Пермь: Изд-во ПГУ, 1993. - 344 с.
99. Кузюков А.Н. и др. / в сб. Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Международной конференции / Под ред. В.А. Гольцова. - Донецк, 2007. - Т.2. - С. 734.

100. *Кашилев Ю.А.* Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах // Теоретическая и математическая физика. - 2005. - Т.145, №2. -С. 256-271.
101. *Pozzo M., Alfe D.* Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces // International journal of hydrogen energy. - 2009. - Vol. 34. - P. 1922-1930.
102. *Смирнов А.А.* Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наука. думка, 1982. - 168 с.
103. *Смирнов Л.И., Смирнова Т.С., Гольцов В.А.* Надбарьерные состояния водорода в металлах // Украинский физический журнал. - 1980. - Т. 25, № 5. - С. 838-843.
104. *Kleppa O.J., Phutela R.C.* // Journal of Chemical Physics. - 1982. - Vol. 76, № 2. - P. 1106-1110.
105. *Шершнев В.Н., Волобуев П.В.* Междоузельная подвижность атомных частиц в кристалле // Физика твердого тела. - 1984. - Т. 26, № 3. - С. 729-733.
106. *Liu Y., Zhang Y., Zhou H., Lu G.* Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal // Physical Review B. - 2009. - Vol. 79. - P. 172103.
107. *Захаров А.Ю., Терехов С.В.* Теория диффузии атомов в сплавах // Физика металлов и металловедение. - 1985. - Т. 59, № 2. - С. 261-268.
108. *Смирнов Л.И., Гольцов В.А., Лобанов Б.А., Рузин Э.В.* Влияние химического и деформационного взаимодействия атомов водорода на их диффузию в металлах // Физика металлов и металловедение. - 1985. - Т.60, №4. - С. 770-775.
109. *Flynn C.P., Stoneham A.M.* Quantum Theory of diffusion with application to light interstitials in metals // Physical Review. - 1970. - V.1. - P. 3966-3978.
110. *Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С.* Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Металлургия, 1979. - 221 с.
111. *Kerst R.A. Swansiger W.A.* // Journal of Nuclear Materials. - 1984. - Vol. 122/123. - P. 1499-1510.
112. *Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т.* Электронно-микроскопическая автордиография в металловедении. М.: Металлургия, 1978. - 264 с.

113. *Писарев А.А., Цыплаков В.Н.* Параметры захвата ионов дейтерия в молибден // Атомная энергия. - 1984. - Т. 57, № 2. - С. 104-108.
114. *Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E.* Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe // Journal of Applied Physics. - 1979. - Vol. 50. - P. 5710-5719.
115. *Писарев А.А., Бандурко В.В., Цыплаков В.Н.* Определение энергии активации газовыделения ионнонедренного дейтерия из нержавеющей стали // Атомная энергия. - 1987. - Т. 62, № 1. - С.28-30.
116. *Besenbacher F., Bottiger J., Myers S.M.* Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel // Journal of Applied Physics. - 1982. - Vol. 53. - P. 3536-3546.
117. *Moller W., Borgesen P., Bottiger J.* // Journal of Nuclear Materials. - 1978. - Vol. 76/77. - P. 287-290.
118. *Norskov J.K., Besenbacher F., Bottiger J.* // Physical Review Letters. - 1982. - Vol. 49. - P. 1420-1423.
119. *Danielou R., Fontenille J., Ligeon E.* Channeling studies of deuterium: Defect interactions in vanadium // Journal of Applied Physics. - 1984. - Vol. 55. - P. 871-876.
120. *Городецкий А.Е., Захаров А.П., Шаранов В.М.* // Письма в ЖТФ. - 1980. - Т. 54. - С. 2874-2881.
121. *Daw M.S., Baskes M.I.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Physical Review B. - 1984. - Vol. 29, №12. - P. 6443-6453.
122. *Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е.* Влияние примесей d-металлов на границах зерен на сорбцию водорода в палладии // Физическая мезомеханика. - 2010. - Vol. 13, № 6. - С. 81-87.
123. *Flanagan T.B., Balasubramaniam R., Kirchheim R.* Exploring lattice defects in palladium and its alloys using dissolved hydrogen. Part I: Hydrogen solubility and its segregation to dislocations and vacancies // Platinum Metals Review. - 2001. - Vol. 45, № 3. - P. 114-121.
124. *Wilson K.L., Baskes M.I.* // Journal of Nuclear Materials. - 1978. - Vol. 76/77. - P. 291-297.
125. *Darken L.S., Smith R.P.* // Corrosion. - 1949. - Vol. 5. - P. 1-16.

126. *Picraux S.T.* // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. - 1981. - Vol. 182/183, № 1. - P. 413-437.
127. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.
128. *Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975. - 316 с.
129. *Wert C.A.* Hydrogen in metals // Topics in applied physics. Berlin etc. - 1978. - Vol. 29. - P. 305-330.
130. *Thomas G.J.* Hydrogen effects in metals / Ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. N.Y.: Met. Soc. AIME. - 1981. - P. 77-85.
131. *Mao O., Du J.* The hydrogen-dislocation interaction in Fe-0.5wt%Ti alloy // Chinese Physics Letters. - 1987. - Vol. 4, № 1. - P. 9-12.
132. *Hagi H., Hayashi Y.* Effect of dislocation trapping on hydrogen and deuterium diffusion in iron // Transactions of the Japan Institute of Metals. - 1987. - Vol. 28, № 5. - P. 368-374.
133. *Sicking G., Glugla M., Huber B.* Diffusion of tritium in cold-worked palladium // Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics. - 1983. - Vol. 87, № 5. - P. 418-424.
134. *Yamaguchi S., Ozawa K., Yoshinari O.* // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. - 1980. - Vol. 168, № 1/3. - P. 301-305.
135. *Asano S., Kitamura A., Otsuke R.* // Scripta Materialia. - 1978. - Vol. 12. - P. 205-208.
136. *Kumnick A.J., Johnson H.H.* // Acta Metallurgica. - 1980. - Vol. 28. - P. 33-39.
137. *Johnson H.H., Lin R.W.* // Hydrogen effects in metals / Ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. N.Y.: Met. Soc. AIME. - 1981. - P. 3-25.
138. *Власов Н.М., Зазноба В.А.* Влияние атомов водорода на подвижность краевых дислокаций // Физика твердого тела. - 1999. - Т. 41, № 3. - С. 451-453.
139. *Baskes M.I., Melius C.F.* Theoretical study of the trapping and mobility of hydrogen near vacancies, dislocations, and cracks in nickel // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. - 1979. - Vol. 116. - P.19-29.

140. *Melnick L.M., Lewis L.L., Molt B.D.* Determination of gaseous elements in metals. N.Y. Wiley, 1974. - 744 p.
141. *Atreus A., Fiore N.F., Msura K.* // Journal of Applied Physics. - 1977. - Vol. 48. - P. 4247-4251.
142. *Popovic Z.D., Stolt M.J.* // Physical Review Letters. - 1974. - Vol. 33. - P. 985-992.
143. *Larsen D.S., Norskov J.K.* // Journal of Physics F: Metodes Physics. - 1979. - Vol. 9. - P. 1975-1982.
144. *Плишкин Ю.М.* Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов / В кн.: Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. - Л.: Наука, 1980. - С. 77-99.
145. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике: Пер. с англ. / Под ред. С.А. Ахманова. - М.: Наука, 1990. - 176 с.
146. *Лихачев В.А., Шудегов В.Е.* Принципы организации аморфных структур. - СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 1999. - 228 с.
147. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 592 с.
148. *Haile M.J.* Molecular dynamics simulation - elementary methods. - N.Y.: Wiley interscience, 1992. - 386 p.
149. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование аморфных металлов. - М.: Наука, 1985. - 288 с.
150. *Краснов В.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Исследование структуры аморфного никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2006. - №4. - С. 37-45.
151. *Verlet L.* Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Physical Review. - 1967. - V.159. - P. 98-103.
152. *Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю.* Метод молекулярной динамики: теория и приложения / В кн.: Математическое моделирование: Физико-химические свойства вещества. - М.: Наука, 1989. - С. 5-40.

153. *Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Полетаев Г.М.* К вопросу о систематических погрешностях в ММД // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях; межвузовский сборник / Под. ред. Г.В. Леонова, Изд-во АлтГТУ, 2005. - С. 5-8.
154. *Кулагина В.В., Еремеев С.В., Потеев А.И.* Метод молекулярной динамики для различных статистических ансамблей // Известия вузов. Физика. - 2005. - №2. - С. 16-23.
155. *Полетаев Г.М., Юрьев А.Б., Громов В.Е., Старостенков М.Д.* Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах и интерметаллиде Ni_3Al . - Новокузнецк: изд-во СибГИУ, 2008. - 160 с.
156. *Poletaev G.M., Starostenkov M.D., Dmitriev S.V.* Interatomic potentials in the systems Pd-H and Ni-H // Materials Physics and Mechanics. - 2016. - V.27, №1. - P. 53-59.
157. *Чирков А.Г., Понаморов А.Г., Чудинов В.Г.* Динамические свойства Ni, Cu, Fe в конденсированном состоянии (метод молекулярной динамики) // Журнал технической физики. - 2004. - Т.74, №2. - С. 62-65.
158. *Полетаев Г.М., Старостенков Д.М., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д., Краснов В.Ю.* Динамические коллективные атомные смещения в металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2006. - №4. - С. 130-134.
159. *Gumbsch P., Zhou S.J. and Holian B.L.* Molecular dynamics investigation of dynamic crack stability // The American Physical Society. - 1997. - V.55, №6. - P. 3445-3455.
160. *Andersen H.C.* Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // Journal of Chemical Physics. - 1980. - V.72, № 4. - P. 2384-2393.
161. *Parrinello M., Rahman A.* Crystal Structure and pair potentials. A molecular-dynamics study // Physical Review Letters. - 1980. - V.45, № 14. - P. 1196-1199.
162. *Rahman A.* Molecular dynamics studies of structural transformation in solids // Material Science Forum. - 1984. - V.1. - P. 211-222.

163. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *Journal of Chemical Physics.* - 1984. - V.81, № 1. - P. 511-519.
164. *Поletaев Г.М., Старостенков М.Д., Краснов В.Ю., Ракитин Р.Ю., Аксенов М.С.* Молекулярная динамика: основные проблемы моделирования // Труды 9-й междунар. научн.-техн. конференции “Композиты - в народное хозяйство” (Композит - 2005) . - Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2005. - С. 87-91.
165. *Андреев В.В., Чудинов В.Г.* Оптимизация быстродействия алгоритма ММД в рамках квантово-механического представления потенциала парного взаимодействия // Моделирование на ЭВМ процессов радиационных и других воздействий в кристаллах. Тематический сборник. - Л.: Изд-во ФТИ, 1989. - С. 36-37.
166. *Prasad M., Sinno T.* Feature activated molecular dynamics: parallelization and application to systems with globally varying mechanical fields // *Journal of Computer-Aided Materials Design.* - 2005. - V.12, №1. - P. 17-34.
167. *Куликов И.С.* Термодинамика карбидов и нитридов. - Челябинск: Металлургия. 1988. - 320 с.
168. *Рупан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Химия металлов. - М.: Мир, 1972. - Т. 2. - 871 с.
169. *Fang T., Wu J.* Molecular dynamics simulations on nanoindentation mechanisms of multilayered films // *Computational Materials Science.* – 2008. – V.43. – P. 785–790.
170. *Ruda M., Farkas D., Garcia G.* Atomistic simulations in the Fe–C system // *Computational Materials Science.* – 2009. – V.45. – P. 550–560.
171. *Ruda M., Farkas D., Abriata J.* Interatomic potentials for carbon interstitials in metals and intermetallics // *Scripta Materialia.* – 2002. – V.46. – P. 349–355.
172. *Xie J.* Atomistic simulations and experimental studies of transition metal systems involving carbon and nitrogen. Doctoral dissertation. – Stockholm: Royal Institute of Technology, 2006. – 53 p.
173. *Wang M., Krishnan N.M.A., Wang B., Smedskjaer M.M., Mauro J.C., Bauchy M.* A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – V.498. – P. 294–304.

174. *Guillot B., Sator N.* A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2007. – V.71. – P. 1249–1265.
175. *Vaari J.* Molecular dynamics simulations of vacancy diffusion in chromium(III) oxide, hematite, magnetite and chromite // *Solid State Ionics.* – 2015. – V.270. – P. 10–17.
176. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B.* – 1993. – V.48, №1. – P. 22–33.
177. *Гафнер Ю.Я.* Нанокластеры и нанодфекты некоторых ГЦК-металлов: возникновение, структура, свойства. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Барнаул, 2006. – 313 с.
178. *Гафнер С.Л.* Моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Барнаул, 2011. – 344 с.
179. *Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Кулагина В.В., Потекаев А.И.* Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики // *Известия вузов. Физика.* - 2011. - т. 54, №12. - С. 86-91.
180. *Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P.* Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – V.103. – 083504.
181. *San Miguel M.A., Sanz J.F.* Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide // *Physical Review B.* – 1998. – V.58. – 2369–2371.
182. *Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y., Suzuki K., Takahashi M., Takami S., Kubo M., Itoh N., Selvama P., Miyamoto A.* Monte Carlo simulation of hydrogen absorption in palladium and palladium–silver alloys // *Catalysis Today.* - 2003. - Vol. 82. - P. 233-240.

183. Zhou G., Zhou F., Zhao X. et al. Molecular dynamics simulation of hydrogen enhancing dislocation emission // Science in China. - 1998. - Vol. 41, № 2. - P. 176-181.
184. Liu S.J., Shi S.Q., Huang H., Woo C.H. Interatomic potentials and atomistic calculations of some metal hydride systems // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. - V.330-332. - P. 64-69.
185. Shalashilin D.V., Jackson B., Persson M. Eley-rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111) // Faraday Discussions. - 1998. - Vol. 110. - P. 287-300.
186. Поletaев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H // Химическая физика и мезоскопия. - 2011. - Т. 13, № 3. - С. 411-418.
187. Daw M.S., Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // Physical Review Letters. - 1983. - Vol. 50, №17. - P.1285-1288.
188. Christensen O.B., Ditlevsen P.D., Jacobsen K.W., Stoltze P., Nielsen O.H., Norskov J.K. H-H interactions in Pd // Physical Review B. - 1989. - Vol. 40, № 3. - P. 1993-1996.
189. Katagiri M., Onodera H. Molecular dynamics simulation of hydrogen-induced amorphization: softening effect by incorporation of hydrogen // Materials Transactions. - 1999. - Vol. 40, № 11. - P. 1274-1280.
190. Kamakoti P., Sholl D.S. Density Functional Theory Studies of Hydrogen Diffusion in CuPd Alloys // Fuel Chemistry Division Preprints. - 2002. - Vol. 47, № 2. - P. 818-819.
191. Tanaka K., Atsumi T., Yamada M. An internal friction peak due to hydrogen-dislocation interaction in nickel // Journal de physique. - 1981. - Vol. 42, № 10. - P. 139-144.
192. Сидоренко В.М., Сидорак И.И. Определение диффузионных характеристик граничных и объемных составляющих потока диффундирующего водорода в

- поликристаллическом металле // Физико-химическая механика материалов. - 1973. - Т. 9, № 1. - С. 52-57.
193. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия водорода с наночастицами Pd и Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т.11, №2. – С. 235–240.
194. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Медведева Е.С., Руденко Д.С., Капуста Д.Н., Новоселова Д.В., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия примеси водорода с нанокристаллическими пленками из палладия и никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т.14, №2. – С. 236–243.
195. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // Physical Review B. – 1996. – V.54. – P. 9765–9774.
196. Poletaev G.M., Zorya I.V., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals // International Journal of Materials Research. - 2017. - V.108, №10. - P. 785-790.
197. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Примесные атомы легких элементов в кристаллах металлов: молекулярно-динамическое моделирование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т.15, №4. – С. 526–532.
198. Зоря И.В., Полетаев Г.М. Влияние упругой деформации кристаллической решетки ГЦК металлов на энергию связи и миграции примесных атомов легких элементов // Химическая физика и мезоскопия. – 2019. – Т.21, №1. – С. 135–141.
199. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.2. – М.: Мир, 1979. – 424 с.
200. Полетаев Г.М. Molecular dynamics research (MDR). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015661912 от 12.11.2015.
201. Flanagan T.B., Kishimoto S. // Elektrons strukture and properties hydrogen Metals. Proc. NATO Int. Symp. Richmond. 5a. 4-6 March. 1982. N.Y., London. – 1983. – P. 623–628.

202. *Полянский А.М., Полянский В.А., Попов-Дюмин Д.Б.* Применение метода высокотемпературной вакуум-экстракции водорода из металлических образцов для определения плотности дефектов структуры и энергии связи водорода в металлах / *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* №1(21) – 2005. – С. 42–46.
203. *Липницкий А.Г., Лопатина О.В., Чернов И.П.* Энергия и объем растворения водорода в ГЦК решетке алюминия // *Известия ТПУ*. – 2006. - Т. 309, № 6. – С. 57-61.
204. *Wolverton C., Ozolins V., Asta M.* Hydrogen in aluminum: First principles calculation of structure and thermodynamics // *Physical Review B*. - 2004. - Vol. 69, № 23. - P. 14410-14416.
205. *Зайт В.* Диффузия в металлах. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. - 384 с.
206. *Дранкин Б.М.* О некоторых закономерностях диффузии в металлах // *Физика металлов и металловедение*. - 1992. - №7. - С. 58-63.
207. *Нечаев Ю.С., Владимиров С.А., Ольшевский Н.А., Хломов В.С., Кропачев В.С.* О влиянии высокоскоростного деформирования на диффузионный массоперенос в металлах // *Физика металлов и металловедение*. - 1985. - Т.60, №3. - С.542-549.
208. *Ивлев В.И.* Влияние пластической деформации на диффузию // *Физика металлов и металловедение*. - 1986. - Т.62, №6. - С. 1218-1219.
209. *Зоря И.В., Полетаев Г.М., Медведева Е.С., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д.* Исследование взаимодействия примеси водорода с точечными и линейными дефектами в палладии и никеле // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2017. - Т.14, №2. - С. 207-214.
210. *Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Взаимодействие примесных атомов С, N, O с вакансиями и вакансионными кластерами в Ni, Ag, Al // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2020. – Т.17, №2. – С. 148–154.
211. *Poletaev G.M., Zorya I.V., Medvedeva E.S., Novoselova D.V., Starostenkov M.D.* The study of the interaction of hydrogen impurity with point and linear defects in

- palladium and nickel // *Materials Physics and Mechanics*. - 2017. - V.32, №2. - P. 117-122.
212. Poletaev G.M., Zorya I.V., Starostenkov M.D. The formation and migration energy of bivacancy in fcc metals // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. - 2018. - V.30. - P. 11-16.
213. Zorya I.V., Poletaev G.M., Rakitin R.Y., Iliina M.A., Starostenkov M.D. Interaction of impurity atoms of light elements with self-interstitials in fcc metals // *Letters on Materials*. - 2019. - V.9, No.2. - P. 207-211.
214. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A. Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals // *Materials Physics and Mechanics*. - 2019. - V.42, No.4. - P. 380-388.
215. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A., Starostenkov M.D. Interaction of impurity atoms of light elements with vacancies and vacancy clusters in fcc metals // *Materials Physics and Mechanics*. - 2020. - V.44, №1. - P. 26-33.
216. Ватник М.И., Михайлин А.И. Моделирование на ЭВМ элементарного акта диффузии в двумерном кристалле // *Физика твердого тела*. - 1985. - Т.27, №12. - С. 3586-3589.
217. Чудинов В.Г. Кооперативный механизм самодиффузии в металлах // *Журнал технической физики*. - 2000. - Т.70, №7. - С. 133-135.
218. Алексеенко В.В. О механизме диффузии атомов в конденсированных средах // *Физика твердого тела*. - 2008. - т.50, №10 - С. 1775-1778.
219. Kassan-Ogly F.A., Naish V.E., Sagaradze I.V. Diffuse scattering and structural phase transitions // *Phase Transitions*. - 1994. - V.49. - P.89-141.
220. Поletaев Г.М., Старостенков М.Д. Динамические коллективные смещения атомов в металлах и их роль в вакансионном механизме диффузии // *Физика твердого тела*. - 2009. - Т.51, №4. - С. 686-691.
221. Пожидаева О.В., Гурова Н.М., Дмитриев С.В., Поletaев Г.М., Старостенков М.Д. Линейная и нелинейная динамика 2D кристалла, содержащего вакансии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2008. - №3. - С. 128-131.

222. *Кайбышев О.А., Валиев Р.З.* Границы зерен и свойства металлов. - М: Металлургия, 1987. - 216 с.
223. *Поletaев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д.* Определение энергии образования и миграции бивакансии в ГЦК металлах методом молекулярной динамики // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* - 2010. - Т.7, №4. - С. 104-107.
224. *Екобори Т.* Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. - М: Металлургия, 1971. - 264 с.
225. *Вильямс Э.К., Хайфильд П.К.С.* Точечные дефекты вблизи поверхности металла / В кн.: *Вакансии и точечные дефекты* / Под ред. Розенберга В.М. - М.: Металлургиздат, 1961. - С. 160-196.
226. *Мак-Лин Д.* Точечные дефекты и механические свойства металлов и сплавов / В кн.: *Вакансии и точечные дефекты* / Под ред. Розенберга В.М. - М.: Металлургиздат, 1961. - С. 197-248.
227. *Марвина Л.А., Марвин В.Б.* Диффузионные процессы и деградация структуры в металлах. - Владивосток-Благовещенск: Дальнаука - Изд-во АмГУ, 1996. - 276 с.
228. *Курсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В.* Процессы радиационного дефектообразования в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 272 с.
229. *Томпсон М.* Дефекты и радиационные повреждения в кристаллах. - М.: Мир, 1971. - 368 с.
230. *Eyre B.L.* Transmission electron microscope studies of point defect clusters in fcc and bcc metals // *Journal of Physics F: Metal Physics.* - 1973. - №3. - P. 422-470.
231. *Matsukawa Y., Zinkle S.J.* Dynamic observation of the collapse process of a stacking fault tetrahedron by moving dislocations // *Journal of Nuclear Materials.* - 2004. - V.329-333. - P. 919-923.
232. *Ибрагимов Ш.Ш., Курсанов В.В., Пятилетов Ю.С.* Радиационные повреждения металлов и сплавов. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 240 с.
233. *Rodney D., Martin G., Brechet Y.* Irradiation hardening by interstitial loops: atomistic study and micromechanical model // *Materials Science and Engineering.* - 2001. - V.A309-310. - P. 198-202.

234. *Kiritani M., Satoh Y., Kizuka Y., Arakawa K., Ogasawara Y., Arai S., Shimomura Y.* Anomalous production of vacancy clusters and the possibility of plastic deformation of crystalline metals without dislocations // *Philosophical Magazine Letters*. - 1999. - V.79, №10. - P. 797-804.
235. *Малыгин Г.А.* Анализ факторов, вызывающих нестабильность деформации и потерю пластичности облученной нейтронами меди // *Физика твердого тела*. - 2005. - Т.47, № 4. - С. 632-638.
236. *Wolf J.F., Ibach H.* Dislocations on Ag (111) // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. - 1991. - V.52., №3 - P. 218-221.
237. *Sun L.Z., Ghoniem N.M., Wang Z.Q.* Analytical and numerical determination of the elastic interaction energy between glissile dislocations and stacking fault tetrahedra in FCC metals // *Materials Science and Engineering*. - 2001. - V.A309-310. - P. 178-183.
238. *Zhao P., Shimomura Y.* Molecular dynamics calculations of properties of the self-interstitials in copper and nickel // *Computational Materials Science*. - 1999. - №14. - P. 84-90.
239. *Osetsky Yu.N., Serra A., Priego V., Gao F., Bacon D.J.* Mobility of self-interstitials in FCC and BCC metals // *MRS Online Proceeding Library*. - 1998. - V.527. - 49.
240. *Bukkuru S., Bhardwaj U., Rao S.K., Rao A.D.P., Warriar M., Valsakumar M.C.* Kinetics of self-interstitial migration in bcc and fcc transition metals // *Materials Research Express*. - 2018. - V.5. - 035513.
241. *Курсанов В.В.* Атомные механизмы диффузии и дефекты кристаллов // *Соросовский образовательный журнал*. - 2001. - Т.7, № 9. - С. 103-108.
242. *Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З. Жуковицкий А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. - М.: Металлургия, 1974. - 280 с.
243. *Бокштейн Б.С.* Атомы блуждают по кристаллу. - М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1984. - 208 с.
244. *Степанов В.А.* Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах // *Журнал технической физики*. - 1998. - Т.68, №8. - С. 67-72.

245. *Amino T., Arakawa K., Mori H.* Detection of one-dimensional migration of single self-interstitial atoms in tungsten using high-voltage electron microscopy // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – 26099.
246. *Bayazitov A.M., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Khadiullin S.Kh., Sharapov E.A., Zakharov P.V., Dmitriev S.V.* Scenarios of mass transfer in fcc copper: the role of point defects // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. - 2018. - V. 447. - 012040.
247. *Pan Y., Adams B.L.* On the CSL grain boundary distributions in polycrystals // *Scripta Met.* - 1994. - V.30, №8. - P. 1055-1060.
248. *Randle V.* Asymmetric tilt boundaries in polycrystalline nickel // *Acta Cryst. A*. - 1994. - V.50, №5. - P. 588-595.
249. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. - Ч 1. - Дефекты решетки. - М.: *Металлургия*, 1982. - 280 с.
250. *Libal A., Reichhardt C., Olson Reichhardt C.J.* Point-defect dynamics in two-dimensional colloidal crystals // *Phys. Rev. E*. - 2007. - V.75. - P. 011403.
251. *Mahmoud S., Trochet M., Restrepo O.A., Mousseau N.* Study of point defects diffusion in nickel using kinetic activation-relaxation technique // *Acta Materialia*. – 2018. – V.144. – P. 679–690.
252. *Овидько И.А., Рейзис А.Б.* Переползание зернограничных дислокаций и диффузия в нанокристаллических твердых телах // *Физика твердого тела*. - 2001. - т.43, №1. - С. 35-38.
253. *Жетбаева М.П., Курсанов В.В.* Элементарный диффузионный скачок междоузельного атома со сменой конфигурации // *Моделирование на ЭВМ дефектов в кристаллах. Тематический сборник*. - Л.: Изд-во ФТИ, 1980.-С. 65-66.
254. *Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Энергия связи примесных атомов легких элементов с краевыми дислокациями в ГЦК металлах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2019. – Т.16, №1. – С. 99–105.

255. Zorya I.V., *Poletaev G.M., Starostenkov M.D.* Interaction of hydrogen atom with edge dislocation in Pd and Ni // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.* - 2018. - V.30. - P. 46-51.
256. *Поletaев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д., Бебихов Ю.В., Ракитин Р.Ю.* Исследование методом молекулярно-динамического моделирования скольжения краевой дислокации в никеле и серебре при наличии примесных атомов легких элементов // *Деформация и разрушение материалов.* – 2019. – №7. – С. 8–13.
257. *Поletaев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д.* Молекулярно-динамическое моделирование скольжения дислокации в ГЦК металле // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2019. – Т.16, №4. – С. 527–532.
258. *Поletaев Г.М., Зоря И.В.* Исследование влияния примесей легких элементов на скольжение краевой дислокации в никеле и серебре: молекулярно-динамическое моделирование // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2020. – принята в печать.
259. Zhao Sh., Osetsky Yu.N. Zhang Y. Atomic-scale dynamics of edge dislocations in Ni and concentrated solid solution NiFe alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – V.701. – P. 1003–1008.
260. Rodney D., Ventelon L., Clouet E., Pizzagalli L., Willaime F. Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors // *Acta Materialia.* – 2017. – V.124. – P. 633–659.
261. Hunter A., Beyerlein I.J., Germann T.C., Koslowski M. Influence of the stacking fault energy surface on partial dislocations in fcc metals with a three-dimensional phase field dislocations dynamics model // *Physical Review B.* – 2011. – V.84. – 144108.
262. Po G., Cui Y., Rivera D., Cereceda D., Swinburne T.D., Marian J., Ghoniem N. A phenomenological dislocation mobility law for bcc metals // *Acta Materialia.* – 2016. – V.119. – P. 123–135.
263. *Veiga R.G.A., Goldenstein H., Perez M., Becquart C.S.* Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe–C alloys // *Scripta Materialia.* – 2015. – V.108. – P. 19–22.

264. *Li D., Wang F., Yang Zh., Zhao Y.* How to identify dislocations in molecular dynamics simulations? // *Science China. Physics, Mechanics & Astronomy.* – 2014. – V.57. – P. 2177–2187.
265. *Huang J.Y., Zhu Y.T., Jiang H., Lowe T.C.* Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening // *Acta Materialia.* - 2001. - V.49. - P. 1497-1505.
266. *Poletaev G., Sannikov A.* Molecular dynamics study of diffusion along Ni-Al interphase boundary in the conditions of deformation // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* - 2015. - V. 71. - 012079.
267. *Huang J.Y., Liao X.Z., Zhu Y.T., Zhou F., Lavernia E.J.* Grain boundary structure of nanocrystalline Cu processed by cryomilling // *Philosophical Magazine.* - 2003. - V.83, №12. - P. 1407-1419.
268. *Starostenkov M.D., Sinyaev D.V., Rakitin R.Yu., Poletaev G.M.* Diffusion mechanisms near tilt grain boundaries in Ni₃Al intermetallide // *Solid State Phenomena.* - 2008. - V. 139. - P. 89-94.
269. *Санников А.В.* Исследование атомной структуры межфазных границ Ni-Al, Cu-Au, Ni- γ Fe и процессов, протекающих вблизи них на атомном уровне в условиях различных внешних воздействий. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. - Барнаул, 2015. - 125 с.
270. *Clouet E., Garruchet S., Nguyen H., Perez M., Becquart C.S.* Dislocation interaction with C in α -Fe: A comparison between atomic simulations and elasticity theory // *Acta Materialia.* – 2008. – V.56. – P. 3450–3460.
271. *Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А.* Моделирование диффузии углерода вблизи дислокации $b/2[010](001)$ в цементите // *Физика металлов и металловедение.* – 2013. – Т.114, №2. – С. 172–178.
272. *Al-Nahlawia T.A.K., Heusera B.J.* Estimates of trapping of hydrogen at dislocations in Pd: Suggestions for future SANS experiments // *Scripta Metallurgica et Materialia.* - 1995. - Vol. 32, № 10. - P. 1619-1624.
273. *Ishii A., Li J., Ogata S.* “Conjugate channeling” effect in dislocation core diffusion: carbon transport in dislocated BCC iron // *PLoS ONE.* – 2013. – V.8, No.4. – e60586.

274. Legros M., Dehm G., Arzt E., Balk T.J. Observation of giant diffusivity along dislocation cores // *Science*. – 2008. – V.319. – 1646.
275. Veiga R.G.A., Perez M., Becquart C.S., Clouet E., Domain C. Comparison of atomistic and elasticity approaches for carbon diffusion near line defects in α -iron // *Acta Materialia*. – 2011. – V.59. – P. 6963–6974.
276. Chui C.P., Liu W., Xu Y., Zhou Y. Molecular dynamics simulation of iron – a review // *SPIN*. – 2015. – V.5, No.4. – 1540007.
277. Turnbull D., Hoffman R. The effect of relative crystal and boundary orientations on grain boundary diffusion rates // *Acta Met.* - 1954. - V.2. - P. 419-425.
278. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Металлургиздат, 1975. - 375 с.
279. Chen C., Meng F., Ou P. *et al.* Effect of indium doping on motions of $\langle i \rangle \langle a \rangle \langle i \rangle$ -prismatic edge dislocations in wurtzite gallium nitride // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V.31 – 315701.
280. Granberg F., Terentyev D., Nordlund K. Interaction of dislocations with carbides in BCC Fe studied by molecular dynamics // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V.460. – P. 23–29.
281. Njoroge K.D., Rading G.O., Kihiu J.M., Witcomb M.J., Cornish L.A. The impact of interstitial carbon on dislocation motion in the α -Fe lattice // *International Journal of Computational Engineering Research*. – 2014. – V.4, No.12. – P. 5–9.
282. Urabe N., Weertman J. Dislocation mobility in potassium and iron single crystals // *Materials Science and Engineering*. – 1975. – V.18, No.1. – P. 41–49.
283. Parameswaran V.R., Urabe N., Weertman J. Dislocation mobility in aluminum // *Journal of Applied Physics*. – 1972. – V.43. – 2982.
284. Parameswaran V.R., Weertman J. Dislocation mobility in lead and Pb-In alloy single crystals // *Metallurgical Transactions*. – 1971. – V.2, No.4. – P. 1233–1243.
285. Olmsted D.L., Hector Jr L.G., Curtin W.A., Clifton R.J. Atomistic simulations of dislocation mobility in Al, Ni and Al/Mg alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2005. – V.13, No.3. – P. 371–388.

286. *Gurrutxaga-Lerma B.* The role of the mobility law of dislocations in the plastic response of shock loaded pure metals // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2016. – V.24. – 065006.
287. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. - 792 с.
288. *Poletaev G.M., Medvedeva E.S., Zorya I.V., Novoselova D.V., Starostenkov M.D.* Molecular dynamics simulation of interaction of hydrogen impurity with twist boundaries in Pd and Ni // *Materials Physics and Mechanics*. - 2016. - V.29, №2. - P. 133-137.
289. *Поletaев Г.М., Медведева Е.С., Зоря И.В., Новоселова Д.В., Старостенков М.Д.* Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия примеси водорода с границами кручения в Ni и Pd // *Известия вузов. Физика*. - 2017. - Т.60, №2. - С. 3-7.
290. *Зоря И.В., Поletaев Г.М., Медведева Е.С., Руденко Д.С., Капуста Д.Н., Новоселова Д.В., Старостенков М.Д.* Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия примеси водорода с нанокристаллическими пленками из палладия и никеля // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2017. - Т.14, №2. - С. 236-243.
291. *Зоря И.В., Поletaев Г.М., Старостенков М.Д.* Молекулярно-динамическое исследование влияния примеси водорода на миграционную подвижность границ зерен в палладии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2018. - Т.15, №2. - С. 215-221.
292. *Поletaев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Коханенко Д.В.* Исследование влияния примеси водорода на миграцию границ зерен наклона в палладии // *Известия вузов. Физика*. - 2018. - Т.61, №7. - С. 47-51.
293. *Поletaев Г.М., Зоря И.В., Ракитин Р.Ю.* Исследование взаимодействия примеси водорода с нанокристаллическими палладием и никелем // *Известия вузов. Черная металлургия*. - 2018. - Т.61, №8. - С. 631-637.
294. *Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A., Starostenkov M.D.* Migration of tilt boundaries in nickel and Ni₃Al intermetallide: a molecular dynamics study // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 447. – 012023.

295. Полетаев Г.М., Зоря И.В., Ракитин Р.Ю., Коханенко Д.В., Старостенков М.Д. Влияние деформации на скорость миграции границ наклона в никеле // Известия вузов. Черная металлургия. - 2018. - Т.61, №12. - С. 974-979.
296. Полетаев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Табаков П.Я. Молекулярно-динамическое исследование миграции границ зерен наклона в Ni и Ni₃Al // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 155, №1. – С. 96–102.
297. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A., Starostenkov M.D. Effect of carbon and oxygen impurity atoms on the migration rate of tilt boundaries in fcc metals: a molecular dynamics simulation // Letters on Materials. – 2019. – V.9, No.4. – P. 391–394.
298. Полетаев Г.М., Зоря И.В., Ракитин Р.Ю., Старостенков М.Д. Влияние примесных атомов легких элементов на диффузию по границам зерен в ГЦК металлах. Молекулярно-динамическое моделирование // Известия вузов. Черная металлургия. – 2019. – Т.62, №12. – С. 930–935.
299. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Влияние примесных атомов углерода и кислорода на диффузию по границам наклона <110> в никеле и серебре // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020.
300. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах.- М.: Металлургия, 1972. - 160 с.
301. Мартынов А.Н. Исследование атомных механизмов структурных превращений вблизи границ зерен кручения в ГЦК металлах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. - Барнаул, 2011. - 150 с.
302. Priestler L. Geometrical speciality and special properties of grain boundaries // Revue de Physique Appliquee. - 1989. - V.24. - P. 419-438.
303. Yu Pan, Brent L. Adams. On the CSL grain boundary distributions in polycrystals // Scripta Metallurgica. - 1994. - V.30, №8. - P. 1055-1060.
304. Андреева А.В., Фионова Л.К. Низкоэнергетические ориентации границ зерен в алюминии // Физика металлов и материаловедение. - 1981. - Т.52, №3. - С. 593-602.

305. Герцман В.Ю., Даниленко В.Н., Валиев Р.З. Распределение границ зерен по разориентировкам нихроме // *Металлофизика*. - 1990. - Т.12, №3. - С. 120-121.
306. Рыбин В.В., Титовец Ю.Ф., Теплитский Д.М., Золоторевский Н.Ю. Статистика разориентировок зерен в молибдене // *Физика металлов и металловедение*. - 1982. - Т.53, №3. - С. 544-553.
307. Валиев Р.З., Вергазов А.Н., Герцман В.Ю. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии. - М.: Наука, 1991. - 232 с.
308. Belov A.Yu., Scholz R., Scheerschmidt K. Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon // *Philosophical Magazine Letters*. - 1999. - V.79, №8. - P.531-538.
309. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. - М.: Высш. Школа, 1983. - 144 с.
310. Kronberg M.L., Wilson F.H. Structure of high angle grain boundaries // *Trans. AIME*. - 1949. - V.185. - P. 506-508.
311. Конецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. - М.: Наука, 1987. - 160 с.
312. Коновалова Е.В. Влияние фундаментальных характеристик поликристаллов однофазных ГЦК сплавов на параметры зернограничного ансамбля. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. - Томск, 2001. - 26 с.
313. Okada T., Urushihara K., Tagami M., Inoko F., Hashimoto S. Morphology of [011]-tilt $\Sigma 3$ boundaries in pure copper and copper-aluminum alloy crystals // *Materials Science and Engineering*. - 2000. - V.A282. - P. 8-15.
314. Sutton A.P., Vitek V. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals. I. Symmetrical tilt boundaries // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. - 1983. - V.309, №.1506. - P. 1-36.
315. Sutton A.P., Vitek V. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals. II. Asymmetrical tilt boundaries // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. - 1983. - V.309, №.1506. - P. 37-54.

316. *Sutton A.P., Vitek V.* On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals. III. Generalization of the structural study and implication for the properties of grain boundaries // *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* - 1983. - V.309, №1506. - P. 55-68.
317. *Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V.* Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity // *Acta Materialia.* - 2013. - V.61. - P. 5188-5197.
318. *Бокштейн Б.С., Конецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. - М.: Металлургия, 1986. - 224 с.
319. *Fisher J.C.* Calculation of Penetration Curves of Surface and Grain Boundary Diffusion // *J. Appl. Phys.* - 1951. - V.22. - P. 74-80.
320. *Galvin C.O.T., Cooper M.W.D., Fossati P.C.M., Stanek C.R., Grimes R.W., Andersson D.A.* Pipe and grain boundary diffusion of He in UO₂ // *Journal of Physics: Condensed Matter.* - 2016. - V.28. - 405002.
321. *Коломыткин В.В., Кеворкян Ю.Р.* Миграция межузельных атомов вдоль ядра краевой дислокации [100] (010) в α -Fe // Моделирование на ЭВМ кинетики дефектов в кристаллах. Тематический сборник. - Л.: Изд-во ФТИ, 1985. - С. 176-177.
322. *Коломыткин В.В.* Влияние тепловых колебаний на подвижность собственных межузельных атомов вдоль ядра краевой дислокации // Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов и процессов в металлах и сплавах. Тематический сборник. - Л.: Изд-во ФТИ, 1989. - С. 110-111.
323. *Коломыткин В.В.* Подвижность радиационных точечных дефектов в ядре дислокации // Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов в металлах. Тематический сборник. - Л.: Изд-во ФТИ, 1990. - С. 201-215.
324. *Доброхотов Э.В.* Диффузия в дислокационном Ge и модель “жидкого” ядра дислокации // *Физика твердого тела.* - 2005. - Т.47, №12. - С. 2166-2169.
325. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundary // *Interface Science.* - 2003. - №11. - P. 131-148.

326. *Sorensen M.R., Mishin Y., Voter A.F.* Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries // *Physical Review B*. - 2000. - V.62, № 6. - P. 3658-3673.
327. *Suzuki A., Mishin Y.* Diffusion mechanisms in grain boundaries // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. - 2004. - V.19. - P.1-23.
328. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures // *Journal of Materials Science*. - 2005. - V.40. - P.3155.
329. *Farkas D.* Atomistic theory and computer simulation of grain boundary structure and diffusion // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2000. - №12. - P. R497-R516.
330. *Liu C.L., Plimpton S.J.* Molecular-statics and molecular-dynamics study of diffusion along [001] tilt grain boundaries in Ag // *Physical Review B*. - 1995. - V.51. - P.4523-4529.
331. *Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д.* Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК металлах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2005. - №2. - С. 124-129.
332. *Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д.* Механизмы диффузии по границам зерен в двумерных металлах // *Письма в ЖТФ*. - 2005. - Т.31, №15. - С. 44-48.
333. *Демьянов Б.Ф.* Структурно-энергетические свойства и атомная перестройка границ зерен наклона в металлах и упорядоченных сплавах на основе кубической решетки. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. - Барнаул, 2001. - 346 с.
334. *Кустов С.Л.* Структурно-энергетические характеристики специальных границ зерен наклона в металлах и упорядоченных сплавах на основе ГЦК-решетки. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Барнаул, 1999. - 193 с.
335. *Palumbo G., Aust K.T.* A coincident axial direction (CAD) approach to the structure of triple junctions in polycrystalline materials // *Scripta Metallurgica et Materialia*. - 1990. - V.24. - P. 1771-1776.

336. *Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G.* Diffusion percolation along triple junctions in nanocrystalline materials // *Reviews on Advanced Materials Science*. - 2004. - V.6, №1. - P. 41-47.
337. *Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G.* The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P // *Scripta Materialia*. - 2003. - V.48. - P. 825-830.
338. *Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V.* Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity // *Acta Materialia*. - 2013. - V.61. - P. 5188-5197.
339. *Iwasaki T., Sasaki N., Yasukawa A., Chiba N.* Molecular dynamics study of impurity effects on grain boundary grooving // *Japan Society of Mechanical Engineers. Part A*. - 1997. - V.40. - P. 15-22.
340. *Mendelev M.I., Deng C., Schuh C.A., Srolovitz D.J.* Comparison of molecular dynamics simulation methods for the study of grain boundary migration // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. - 2013. - V.21. - 045017.
341. *Mishin Y., Asta M., Li J.* Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties // *Acta Materialia*. - 2010. - V.58. - P. 1117-1151.
342. *Kryzhevich D.S., Zolnikov K.P., Korchuganov A.V.* Atomic rearrangements at migration of symmetric tilt grain boundaries in vanadium // *Computational Materials Science*. - 2018. - V.153. - P. 445-448.
343. *Хесснер Ф., Хофман С.* В кн.: Рекристаллизация металлических материалов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. С. 71-102.
344. *Конецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* В кн.: Рекристаллизация металлических материалов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. - С. 285-331.
345. *Конецкий Ч.В., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С.* Эффект бездиффузионного движения границ зерен в цинке // *Доклады АН СССР*. - 1978. - Т.238. - №4. - С. 842.
346. *Gottstein G., Molodov D.A., Shvindlerman L.S.* Grain boundary migration in metals: recent developments // *Interface Science*. - 1998. - V.6 - P. 7-22.

347. *Аристов В.Ю., Конецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981. - С. 84-114.
348. *Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. Second Edition. - 2009. Boca Raton: CRC Press. - 711 p.
349. *Huang Y., Humphreys F.J.* Measurements of grain boundary mobility during recrystallization of a single-phase aluminium alloy // *Acta Materialia*. - 1999. - V.47 - P. 2259-2268.
350. *Huang Y., Humphreys F.J.* The effect of solutes on grain boundary mobility during recrystallization and grain growth in some single-phase aluminium alloys // *Materials Chemistry and Physics*. - 2012. - V.132. - P. 166-174.
351. *Molodov D.A., Straumal B.B., Shvindlerman L.S.* Effect of pressure on the <001>-tilt-boundary migration in tin bicrystals // *Физика твердого тела*. - 1984. - Т.26. - №4. - С. 1033.
352. *Balluffi R.W., Cahn J.W.* Mechanism for diffusion induced grain boundary migration // *Acta Metallurgica*. - 1981. - V.29 - P. 493-500.
353. *Winning M., Rollett A.D., Gottstein G., Srolovitz D.J., Lim A., Shvindlerman L.S.* Mobility of low-angle grain boundaries in pure metals // *Philosophical Magazine*. - 2010. - V.90. - P. 3107-3128.
354. *Molodov D.A., Ivanov V.A., Gottstein G.* Low angle tilt boundary migration coupled to shear deformation // *Acta Materialia*. - 2007. - Т.55, №5. - С. 1843-1848.
355. *Протасова С.Г., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С.* Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии // *Физика твердого тела*. - 2003. - Т.45, №8. - С. 1402-1405.
356. *Gottstein G., Sursaeva V., Shvindlerman L.* The effect of triple junctions on grain boundary motion and grain microstructure evolution // *Interface Science*. - 1999. - V.7. - P. 273-283.
357. *Upmanyu M., Srolovitz D.J., Shvindlerman L.S., Gottstein G.* Triple junction mobility: a molecular dynamics study // *Interface Science*. - 1999. - V.7. - P. 307-319.

358. *Upmanyu M., Srolovitz D.J., Shvindlerman L.S., Gottstein G.* Molecular dynamics simulation of triple junction migration // *Acta Materialia*. - 2002. - V.50. - P. 1405-1420.
359. *Fortes M.A., Deus A.M.* Effects of triple grain junctions on equilibrium boundary angles and grain growth kinetics // *Materials Science Forum*. - 2004. - V.455-456. - P. 648-652.
360. *Perevalova O.B., Konovalova E.V., Koneva N.A., Kozlov E.V.* Energy of grain boundaries of different types in fcc solid solutions, ordered alloys and intermetallics with $L1_2$ superstructure // *Journal of Materials Science and Technology*. - 2003. - V.19, №6. - P. 593-596.
361. *Bulatov V.V., Reed B.W., Kumar M.* Grain boundary energy function for fcc metals // *Acta Materialia*. – 2014. – V.65. – P. 161–175.
362. *Olmsted D.L., Foiles S.M., Holm E.A.* Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. Grain boundary energy // *Acta Materialia*. – 2009. – V.57. –P. 3694-3703.
363. *Masahashi N., Takasugi T., Izumi O.* High-temperature strength and ductility of $L1_2$ -type Ni_3Al-Ni_3Mn intermetallic compound // *Journal of Materials Science*. - 1987. - V.22. - P. 2599–2608.
364. *Ramesh R., Pathiraj B., Kolster B.H.* Crystal structure changes in Ni_3Al and its anomalous temperature dependence of strength // *Journal of Materials Processing Technology*. - 1996. - V.56. - P. 78-87.
365. *Tucker G.J., Tschopp M.A., McDowell D.L.* Evolution of structure and free volume in symmetric tilt grain boundaries during dislocation nucleation // *Acta Materialia*. – 2010. – V.58. – P. 6464–6473.
366. *Поletaев Г.М., Новоселова Д.В., Кайгородова В.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д.* Диффузионный радиус тройных стыков границ наклона в Ni // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2016. - Т.13, №3. - С.348-354.

367. *Poletaev G.M., Novoselova D.V., Zorya I.V., Starostenkov M.D.* Diffusion radius of triple junctions of tilt boundaries in Ni // *Materials Physics and Mechanics*. - 2017. - V.30, №1. - P. 68-74.
368. *Poletaev G., Zorya I., Rakitin R.* Molecular dynamics study of migration mechanism of triple junctions of tilt boundaries in fcc metals // *Computational Materials Science*. - 2018. - V.148. - P. 184-189.
369. *Новоселова Д.В., Полетаев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д.* Исследование миграции тройного стыка границ наклона в ГЦК металлах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. - 2018. - Т.15, №1. - С. 22-30.
370. *Полетаев Г.М., Новоселова Д.В., Зоря И.В., Старостенков М.Д.* Исследование формирования избыточного свободного объема в тройных стыках границ зерен при кристаллизации на примере никеля // *Физика твердого тела*. - 2018. - Т.60, №5. - С. 846-850.
371. *Полетаев Г.М., Зоря И.В., Ракитин Р.Ю., Семенов А.С., Старостенков М.Д.* Влияние примесных атомов углерода и кислорода на скорость миграции тройных стыков границ наклона в ГЦК металлах // *Известия вузов. Физика*. – 2019. – Т.62, №10. – С. 83–87.
372. *Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Кристаллизация и диффузия в области тройных стыков границ зерен в условиях наличия примесей легких элементов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2019. – Т.16, №2. – С. 187–193.
373. *Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Коханенко Д.В.* Влияние примесей легких элементов на процесс кристаллизации никеля в области тройного стыка границ зерен: молекулярно-динамическое моделирование // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2020.
374. *Полетаев Г.М., Зоря И.В.* Влияние примесей легких элементов на скорость движения фронта кристаллизации в Ni и Ag: молекулярно-динамическое моделирование // *Письма в ЖТФ*. – 2020.

375. Максимова Е.Л., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С. Поверхностное натяжение границ наклона [001] в олове в окрестности перехода специальных границ $\Sigma 17$ в границы общего типа // Физика твердого тела. - 1986. - Т.28, №10 - С. 3059-3065.
376. Yang C.C., Rollett A.D., Mullins W.W. Measuring relative grain boundary energies and mobilities in an aluminum foil from triple junction geometry // Scripta Materialia. - 2001. - V.44. - P. 2735-2740.
377. Rollett A.D., Yang C.C., Mullins W.W. and al. Grain boundary property determination through measurement of triple junction geometry and crystallography // Int. Conf. on Grain Growth and Recrystallization, Aachen, Germany, 2001. - P. 165-176.
378. Мурзаев Р.Т. Исследование аккомодационных процессов в тройных стыках нанокристаллов при высокотемпературной ползучести методом компьютерного моделирования // Ползуновский альманах. - 2011. - №4. - С. 99-101.
379. Колесникова А.Л., Овидько И.А., Федоров А.А. Локальная миграция границ зерен в поликристаллических материалах при пластической деформации // Письма в ЖТФ. - 2003. - Т.29, № 12. - С. 7-13.
380. Kamachali R.D. Grain boundary motion in polycrystalline materials. Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur, Bochum, Germany, 2012. - 119 p.
381. Schaefer H.E., Wurschum R, Birringer R., Gleiter H. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy // Physical Review B. - 1988. - V.38. - P.9545.
382. Muktepavela F., Bakradze G., Sursaeva V. Micromechanical properties of grain boundaries and triple junctions in polycrystalline metal exhibiting grain-boundary sliding at 293 K // Journal of Materials Science. - 2008. - V.43. - P. 3848-3854.
383. Wegner M., Leuthold J., Peterlechner M., Song X., Divinski S.V., Wilde G. Grain boundary and triple junction diffusion in nanocrystalline copper // Journal of Applied Physics. - 2014. - V.116. - 093514.

384. *Гулевский С.А.* Жидкометаллическое травление тройных стыков зерен в системе Cu-Bi. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. - Москва, 2008. - 24 с.
385. *Когтенкова О.А.* Зернограничные явления смачивания и ограничения в алюминии и его сплавах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. - Черноголовка, 2009. - 19 с.
386. *Bokstein B., Ivanov V., Oreshina O., Peteline A., Peteline S.* Direct experimental observation of accelerated Zn diffusion along triple junctions in Al // *Materials Science and Engineering: A*. - 2001. - V. 302, №1. - P. 151-153.
387. *Poletaev G.M., Novoselova D.V., Kaygorodova V.M.* The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in fcc metals at crystallization // *Solid State Phenomena*. - 2016. - V. 249. - P. 3-8.
388. *Волович П.М., Барралье Л., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю.* Перколяционные модели смачивания границ зерен в поликристаллических материалах // *Российский химический журнал*. - 2008. - Т.LII, №1. - С. 13-20.
389. *Bokstein B.S., Rodin A.O., Straumal B.B.* Diffusion Controlled Grain Triple Junctions Wetting in Metals // *Defect and Diffusion Forum*. - 2011. - V.309-310. - P. 231-238.
390. *Beke D.L., Lakatos A., Erdelyi G., Makovecz A., Langer G.A., Daroczi L., Vad K., Csik A.* Investigation of grain boundary diffusion in thin films by SNMS technique // *Defect and Diffusion Forum*. - 2011. - V. 312-315. - P. 1208-1215.
391. *Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Yu.R.* Self-Diffusion Parameters of Grain Boundaries and Triple Junctions in Nanocrystalline Materials // *Defect and Diffusion Forum*. - 2011. - V. 309-310. - P. 45-50.
392. *Липницкий А.Г.* Термодинамика и компьютерное моделирование на атомном уровне металлических систем с наноразмерной структурой. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н. - Белгород, 2010. - 49 с.
393. *Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П.* Исследования и компьютерное моделирование процесса межзёренной диффузии в субмикро- и нанокристаллических металлах // *Известия вузов. Физика*. - 2008. - №4. - С. 47-60.

394. Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // *Physical Review B*. - 2009. - V.79. - P. 174110.
395. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Дябденков В.В., Микрюков В.Р., Старостенков М.Д. Исследование влияния точечных дефектов на диффузионную проницаемость тройных стыков границ зерен в никеле // *Письма о материалах*. - 2013. - Т.3, №1. - С. 25-28.
396. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Дябденков В.В., Микрюков В.Р., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование диффузионной проницаемости тройных стыков границ наклона и границ смешанного типа в никеле // *Физика твердого тела*. - 2013. - Т.55, №9. - С. 1804-1808.
397. Galenko P.K., Ankudinov V., Reuther K., Rettenmayr M., Salhoumi A., Kharanzhevskiy E.V. Thermodynamics of rapid solidification and crystal growth kinetics in glass-forming alloys // *Phil. Trans. R. Soc. A*. – 2019. – V. 377. – 20180205.
398. Jha S.K., Karthika S., Radhakrishnan T.K. Modelling and control of crystallization process // *Resource-Efficient Technologies*. – 2017. – V. 3. – P. 94–100.
399. Стеценко В.Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. – 2013. – Т. 69, № 1. – С. 48–54.
400. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е., Королева О.Н., Мажукин А.В. Кинетические стадии плавления и кристаллизации сильно перегретых и переохлажденных металлов // *Математическое моделирование*. – 2016. – Т. 28, №12. – С. 83–94.
401. Mendeleev M.I., Zhang F., Song H., Sun Y., Wang C.Z., Ho K.M. Molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface migration in terbium // *J. Chem. Phys.* – 2018. – V. 148. – 214705.
402. Sun G., Xu J., Harrowell P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts // *Nature Materials*. – 2018. – V.17. – P. 881–886.
403. Chan W.-L., Averbach R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102. – 095701.
404. Zhang H.Y., Liu F., Yang Y., Sun D.Y. The molecular dynamics study of vacancy formation

405. *Поletaев Г.М., Дмитриенко Д.В., Санников А.В., Старостенков М.Д.* Определение диффузионного радиуса и диффузионной проницаемости ненапряженных тройных стыков границ зерен в никеле в условиях деформации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* - 2014. - Т.11, №1. - С. 17-21.
406. *Поletaев Г.М., Новоселова Д.В., Кайгородова В.М., Старостенков М.Д.* Особенности образования свободного объема в тройных стыках границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в Ni при кристаллизации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* - 2015. - Т.12, №2. - С. 253-258.
407. *Овидько И.А.* Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах // *Физика и механика материалов.* - 2009. - Т.8. - С. 174-198.
408. *Czubayko U., Sursaeva V.G., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Influence of triple junctions on grain boundary motion // *Acta Materialia.* - 1998. - V.46. - P. 5863-5871.
409. *Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С., Готтштайн Г.* Особенности миграции тройных стыков различной конфигурации // *Известия РАН. Серия физическая.* - 2007. - т.71, №12. - С. 1740-1744.
410. *Gottstein G., Ma Y., Shvindlerman L.S.* Triple junction motion and grain microstructure evolution // *Acta Materialia.* - 2005. - V.53. - P. 1535-1544.
411. *Gottstein G., Shvindlerman L.S., King A.H.* Effect of triple-junction drag on grain growth // *Acta Materialia.* - 2000. - V.48, №2. - P. 397-403.
412. *Bernstein N.* The influence of geometry on grain boundary motion and rotation // *Acta Materialia.* - 2008. - V.56. - P. 1106-1113.
413. *Кульков В.Г.* Смещение тройного стыка зерен при пластической деформации поликристалла // *Конденсированные среды и межфазные границы.* - 2005. - Т.7. №2. - С. 207-209.
414. *Rios P.R., Glicksman M.E.* Grain boundary, triple junction and quadruple point mobility controlled normal grain growth // *Philosophical Magazine.* - 2015. - V.95. - P. 2092-2127.

415. *Basak A., Gupta A.* A Three-dimensional study of coupled grain boundary motion with junctions // *Proceedings of The Royal Society A. Mathematical Physical and Engineering Sciences.* - 2015. - V.471. - 2178.
416. *Gamsjager E., Ogris D.M., Svoboda J.* Kinetics of grain boundary networks controlled by triple junction and grain boundary mobility // *Metals.* - 2018. - V.8. - 977.
417. *Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G., Aifantis E.C.* Stress-driven migration of grain boundaries and fracture processes in nanocrystalline ceramics and metals // *Acta Materialia.* - 2008. - V.56. - P. 2718-2727.
418. *Rabkin E.* Theory of triple junctions mobility in crystals with impurities // *Interface Science.* - 1999. - V.7. - P. 297-305.
419. *Pande C.S., Masumura R.A.* Grain growth and deformation in nanocrystalline materials // *Materials Science and Engineering: A.* - 2005. - V.409. - P. 125-130.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1



УТВЕРЖДАЮ

Управляющий директор

АО «РУСАЛ Новокузнецк»

Марков В.В.

2020 г.

СПРАВКА

о промышленном внедрении результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа «Исследование взаимодействия примесных атомов легких элементов (С, N, O, H) с дефектами кристаллической решетки алюминия», выполнена в инициативном порядке в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», ответственный исполнитель к.т.н., доцент Зоря Ирина Васильевна.

Исследования проведены с применением математической модели. В проведенной работе установлены закономерности влияния примесей легких элементов на скорости движения фронта кристаллизации алюминия. Основной причиной снижения скорости движения фронта кристаллизации являются силы связи атомов примеси и алюминия. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки. Чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации. Второй причиной замедления кристаллизации примесями служит снижение энергии миграции атомов в расплаве вследствие образования сравнительно прочных связей атомов алюминия с примесями.

Полученные результаты представляют практический интерес и могут быть использованы для совершенствования технологии производства и повышения качества алюминиевых слитков и металлоизделий. Микро- и макроструктурные изменения в алюминиевых слитках и металлоизделиях, являющиеся следствием замедления движения фронта кристаллизации, скоростей миграции границ зерен и деформации при постоянной нагрузке, могут служить индикатором наличия дополнительных примесей легких элементов в алюминии. Энергетические характеристики взаимодействия примесных атомов с различными дефектами, полученные в работе, могут быть использованы для прогнозирования качества металлоизделий из алюминия и алюминиевых сплавов.

Данный документ подтверждает научную и практическую значимость результатов НИР и не является основанием для финансовых претензий.

Согласована

Директор по литейному производству
АО «РУСАЛ Новокузнецк»

(подпись)

А.А. Колонаков

Подготовлена

Директор ДТиТРАП НкАЗ в ОП
ООО «РУСАЛ ИТЦ» г. Новокузнецк

(подпись)

Д.Г. Большаков



Технический директор

Головатенко А.В.

«_____» 2020 г.

СПРАВКА

о промышленном внедрении результатов диссертационной работы

Диссертация Зоря Ирины Васильевны на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, выполненная на тему «Взаимодействие примесных атомов легких элементов (С, N, O, H) с дефектами кристаллической решетки в ГЦК металлах на примере Ni, Ag, Al». В результате проведенных исследований установлены количественные значения энергии активации диффузии примесных атомов легких элементов H, C, N, O в ГЦК решетке металлов, ведущий механизм диффузии примесных атомов в ГЦК кристалле; определены энергии связи примесных атомов с различными дефектами кристаллической структуры, найдены предпочтительные места расположения примесных атомов в данных дефектах; установлены зависимости и закономерности влияния примесей легких элементов на скорость движения фронта кристаллизации в металлах.

Результаты диссертационной работы, новые данные о механизмах формирования дефектов микроструктуры металлов использованы в АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат» для совершенствования методов и методик контроля качества текущего производства металлопродукции, установления причин и механизмов дефектообразования, вызванных наличием примесных атомов легких элементов.

Справка подтверждает научно-практическую значимость результатов НИР и не служит основанием для финансовых претензий.

Начальник технического управления

Хомиченок В.В.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по УР и И
ФБГОУ «СибГИУ»
д.т.н., профессор

Гемлянцев М.В.

2020г.

Справка

об использовании результатов диссертационной работы Зоря Ирины Васильевны «Взаимодействие примесных атомов легких элементов (С, N, O, H) с дефектами кристаллической решетки в ГЦК металлах на примере Ni, Ag, Al» в учебном процессе

Результаты диссертационной работы Зоря Ирины Васильевны «Взаимодействие примесных атомов легких элементов (С, N, O, H) с дефектами кристаллической решетки в ГЦК металлах на примере Ni, Ag, Al» использованы в учебном процессе Сибирского государственного индустриального университета. В частности, результаты работы использовались при выполнении практических работ и курсовых проектов по курсам профессиональной переподготовки Института дополнительного образования «Металловедение и термическая обработка металлов» и «Обработка металлов давлением».

Директор ИДО
к.т.н., доцент



Морин С.В.