

В.В. Турло, С.В. Дівінський, А.О. Ковальчук

ОТРИМАННЯ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ НЕРІВНОВАЖНИХ МІЖЗЕРЕННИХ ГРАНИЦЬ ПРИ ДІЇ ВИСОКОЧАСТОТНИХ ЛОКАЛЬНИХ ЗБУРЕНЬ

Пропонується молекулярно-динамічна модель з елементами випадкових високочастотних збурень на границі зерен. Отримані стаціонарні стани нерівноважних міжзеренних границь при дії високочастотних локальних збурень. Показана характерна залежність енергії стаціонарних станів від частоти збурень.

Ключові слова: границі зерен, нерівноважні міжзеренні границі, стаціонарні стани, локальні збурення

Вступ

Границі зерен є важливим елементом дефектної структури полікристалічних матеріалів. Границі впливають на велику кількість практично важливих властивостей металів і, в першу чергу, на їх міцність і пластичність. Особливо важливу роль границі зерен відіграють в процесах деформації і руйнування. В цих умовах макроскопічні властивості матеріалів починають залежати не тільки від протяжності границі (розмірів зерен), але і від мікроскопічних властивостей границь і їх структурного стану [1]. Властивості границь суттєво впливають і на процеси формування мікроструктури матеріалів, визначаючи характер рекристалізації, сегрегації домішок, коалесценції дисперсних частинок і т.д.

В останні три десятиліття в експериментальному дослідженні структури і властивостей границь зерен досягнуті значні успіхи [2-5].

Але важливо відмітити, що основна частина експериментальних і теоретичних робіт присвячена опису спеціальних (які мають періодичну впорядковану структуру) границь зерен. При цьому жодна із відомих моделей не дозволяє розраховувати в повній мірі основні термодинамічні характеристики і розраховувати кінетичні властивості. Як відмічається в огляді [6], теорія границь зерен знаходиться на стадії формування.

Тим не менше, в останні роки, з розвитком нових можливостей для експериментального дослідження та комп'ютерного моделювання, актуальною темою для дослідників властивостей границь зерен є вивчення, так званих, «нерівноважних» границь зерен.

Першою роботою, яка поклала початок розвитку уявлень про нерівноважні границі зерен, традиційно вважається робота Грабського і Корського, написана в 1970 році [7]. Термін «нерівноважні границі зерен» в цій роботі ще не зустрічається. Автори скористалися поняттям метастабільного енергетичного стану границь зерен, які в процесі повернення при відпалі переходять в рівноважний стан. Розглядаючи питання

про дію границь зерен в якості стоків для дислокацій при рекристалізації, автори [7] висловили і експериментально підтвердили припущення, що в результаті взаємодії з дислокаціями границя міняє свою енергію і набуває особливих властивостей.

Термін «нерівноважні границі зерен» був введений в роботі Памфрі і Гляйтера в 1975 році [8]. Цікаво прослідкувати логіку авторів, які від терміну «нерівноважні умови» переходять до нового поняття «нерівноважні границі». В §1 автори пишуть: «...Ціль даної роботи є повідомлення про спостереження, які показують, що структура і властивості границі зерна в нерівноважних умовах можуть відрізнятися від таких рівноважної границі.» Далі, в §2, автори вводять визначення: «... нерівноважні границі виникають внаслідок наступних процесів: а) адсорбції границями вакансій із решітки, б) формування границь із малим радіусом кривизни, в) адсорбції границями дислокацій».

Розширене цитування було необхідне, оскільки і до цього часу, ядро введеного в цій роботі функціонального визначення залишилося незмінним. І сьогодні поняття «нерівноважних границь зерен» використовують для опису границь зерен, які володіють підвищеною енергією і/або виявляють аномалії в кінетичних (дифузійних) властивостях. В більшості робіт нерівноважність границь зв'язують з їх взаємодією з дислокаціями.

Актуальність дослідження нерівноважних станів границь зерен полягає у тому, що без встановлення основних закономірностей у структурі і властивостях таких границь неможливо прогнозувати їх поведінку у процесах, які супроводжуються створенням нерівноважних умов. Такими процесами можуть бути швидкісна деформація металу, яка супроводжується утворенням великої кількості дислокацій [1] та вакансій у решітці металу, та бомбардування металу потоком повільних нейтронів [9-11] (з утворенням точкових дефектів у середині зерен та на границі, і без утворення каскадів, як при бомбардуванні швидкими нейтронами).

Кожен із цих процесів може призводити до локальних збурень у структурі границі внаслідок адсорбції дислокацій та вакансій (для швидкісної деформації) і адсорбції вакансій (для бомбардування металу потоком нейтронів). Як згадувалося вище і в роботі [8], такі процеси адсорбції призводять до утворення нерівноважних границь зерен. Як із фундаментальної, так і з прикладної точки зору, дуже цікавою і досі нерозв'язаною проблемою є визначення квазістаціонарних станів нерівноважних границь при різних частотах локальних збурень та виявлення основних закономірностей процесу їх релаксації. Окремо наголосимо на тому факті, що на сьогодні до кінця не зрозуміло, якими саме параметрами визначається характер та ступінь «нерівноважності» границь. Наразі нез'ясованим залишається питання про їх кількість. Серед таких в літературі зустрічаються наступні: девіація вільного об'єму, коефіцієнти (енергія активації) зернограничної дифузії, надлишкова ентальпія та деякі інші. Основною характеристикою нерівноважних станів міжзеренних границь в даній роботі вибрано енергію системи. Тому однією із задач цього дослідження є визначення того, як енергія системи в стаціонарних станах залежить від частоти локальних збурень. Зауважимо, що зовнішні умови при цьому очевидно є нерівноважними.

Також у роботі розглядаються процеси трансформації структури границі *під час* дії збурень, тобто вплив деформації на *in situ* структуру границь. З іншого боку, експериментально досліджено вплив змін структури границь після деформації. Ця робота — перший крок для дослідження впливу деформації на структуру границь і це потрібно приймати до уваги при порівнянні з експериментом.

Модель і результати

В даній роботі пропонується молекулярно-динамічна модель з елементами випадкових високочастотних збурень на границі зерен.

При виборі модельної системи керувалися міркуваннями можливості порівняння наших розрахунків з експериментальними дослідженнями. На сьогоднішній день було здійснено чималу кількість експериментів на системах Ag-Cu[12], Ni[13], Cu[14] та інші.

Тому для дослідження стаціонарних станів так званої «нерівноважної» границі зерен при високочастотних збуреннях була обрана спеціальна границя $\Sigma 5(310)$ між зернами міді. Вибір цієї границі обґрунтований тим фактом, що дифузія по $\Sigma 5(310)$ відбувається практично з тією ж швидкістю, що і по загальним висококутовим границям вже при невеликому відхиленні від точної $\Sigma 5$ міжорієнтації [15].

Сама система являє собою розрахунковий «бокс» у вигляді паралелепіпеда зі сторонами 6,866x12,588x6,514 нм, в якому розміщені два зерна і границя, площина якої перпендикулярна вісі *у*. Загальна кількість атомів системи становить 47520. Атомна структура системи представлена на Рис. 1.

Моделювання проводилося з використанням програмного пакету для молекулярно-динамічних обчислень LAMMPS[16]. Для опису взаємодії між атомами міді був обраний багаточастинковий потенціал за статтею Мішина [17].

Загальна схема обчислень має вигляд ітераційної процедури:

1. Файл, що містить параметри досліджуваної системи (координати усіх атомів, межі розрахункового «боксу» та ін.), зчитується програмою, написаною в середовищі Delphi 2007[18].

2. Зчитані дані обробляються і програма вносить в границю збурення, що має вигляд локального плавлення у точці на границі, яка випадковим чином вибирається програмою. Таке локальне плавлення реалізується наступним чином:

- навколо точки «будується» паралелепіпед зі сторонами δ (по осі перпендикулярній площині границі) і 2δ (по інших осях), де δ береться як ширина границі, що в даній моделі становить 0,5 нм. Це зумовлено локальним характером збурень.

- всі атоми, що потрапили всередину цього паралелепіпеду, перемішуються, але так, щоб відстань між будь-якими двома атомами була більша, ніж половина параметру ґратки міді для запобігання аномально високої надлишкової потенціальної енергії, що призводило б до нетипово високих швидкостей. Таким чином в цій роботі розглядається збурення без вільного об'єму. В експерименті можлива локальна зміна вільного об'єму границі (що відповідає експериментальним даним).

3. Система з внесеним збуренням записується у файл і передається в програму LAMMPS для проведення релаксації на протязі часу τ , що визначає період між локальними збуреннями. Релаксація системи проводиться з використанням ансамблю NVT (сталі кількість частинок, об'єм і температура) при температурі, близькій до абсолютного нуля ($T \sim 1-2$ K).

Після закінчення релаксації, обчислюється потенціальна енергія системи і записується в окремий файл. Параметри системи записуються в ще один файл, який передається до програми автора і починається нова ітерація

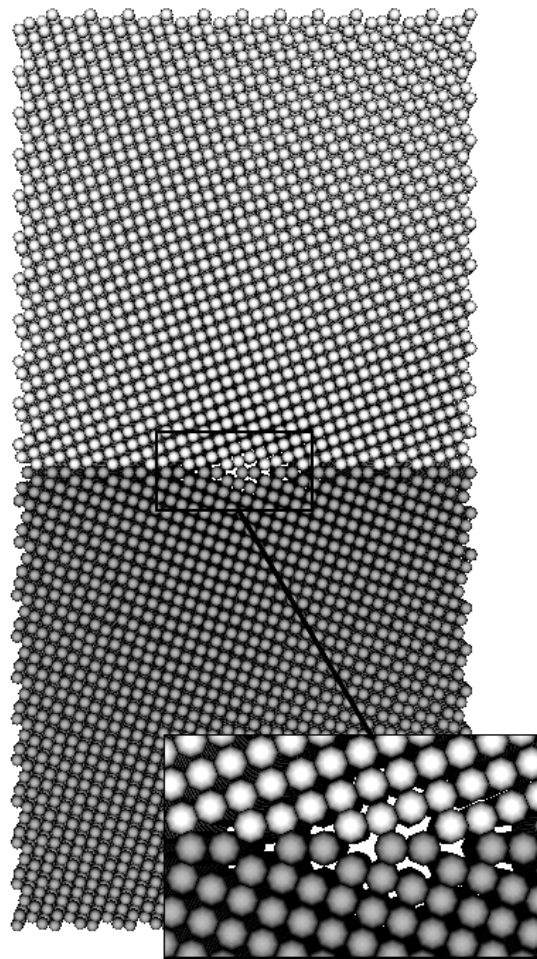


Рис. 1. Атомна структура досліджуваної системи, що складається з двох зерен Cu, які утворюють спеціальну (таку, що має періодичну структуру) границю $\Sigma 5(310)$.

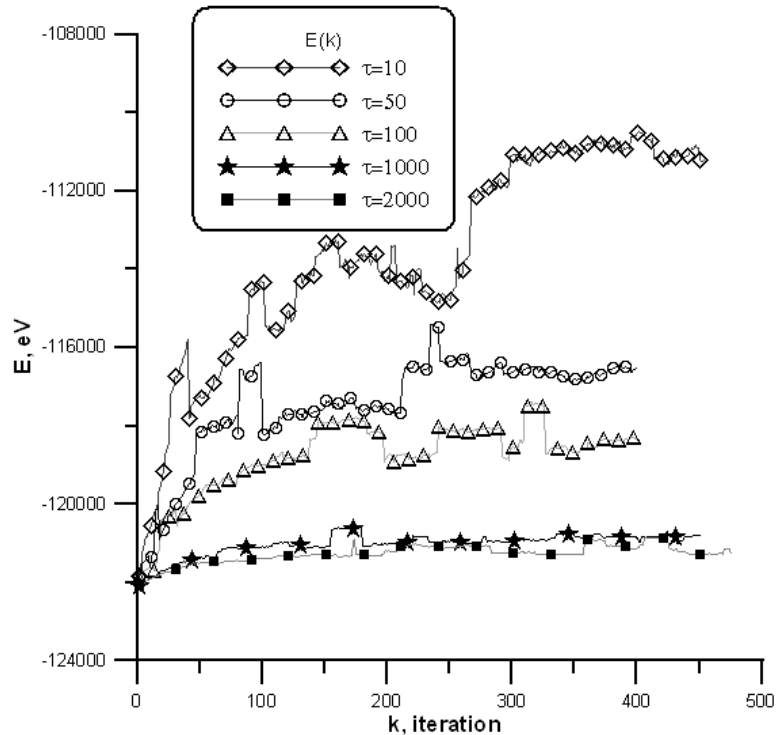


Рис. 2. Графіки залежності енергії системи від кількості ітерацій k при різних періодах локальних збурень τ

В результаті виконання даної ітераційної процедури, можна отримати графік залежності енергії системи від кількості ітерацій k при заданому періоді локальних збурень τ . Такий графік характеризується асимптотичним значенням енергії, яке відповідає стаціонарному стану нерівноважної границі при заданому τ . Отримані таким чином графіки для різних періодів локальних збурень приведені на рис.2. Проаналізувавши ці графіки, можна побудувати графік залежності енергії стаціонарних станів E^{st} від періоду локальних збурень τ . На рис.3а приведений графік такої залежності, а на рис.3б приведений графік $E^{st} - E_0$ від τ в логарифмічних осях, де E^{st} - енергія стаціонарних станів, яка є асимптотичним значенням при постійній дії локальних збурень (встановлюється при $t \rightarrow \infty$), а E_0 - енергія початкового рівноважного стану системи, що є асимптотичним значенням при прямуванні періоду збурень τ до нескінченності.

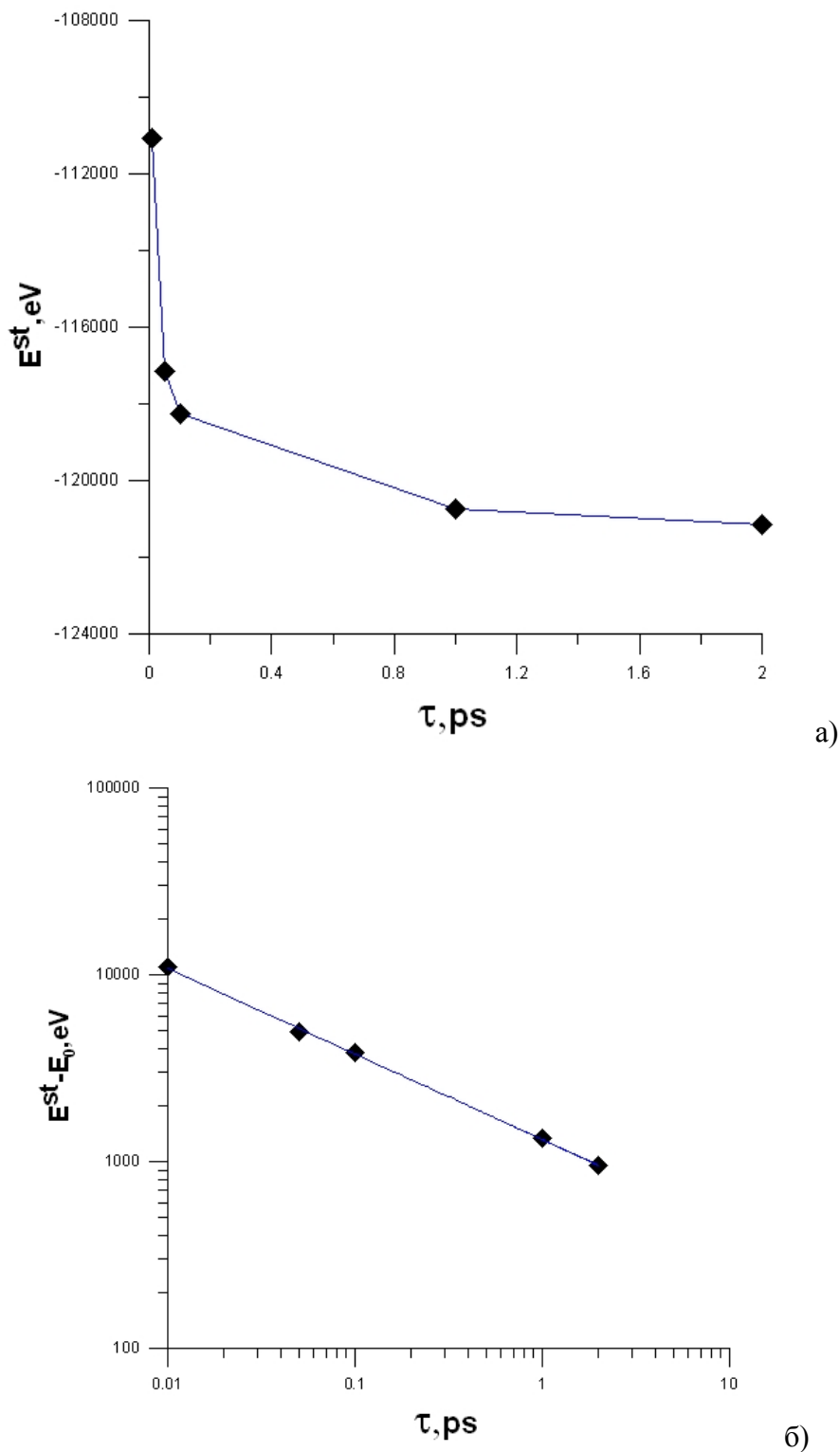


Рис. 3. Графік залежності: а) енергії стаціонарних станів E^{st} від періоду локальних збурень τ в лінійних осях; б) різниці енергій в стаціонарному і рівноважному станах $E^{st} - E_0$ від періоду локальних збурень τ в логарифмічних осях

З рис.3б видно, що в логарифмічних осях отримані точки майже ідеально лягають на пряму лінію, а це означає, що має місце чітка степенева залежність, причому тангенс кута нахилу цієї прямої близький до $-0,5$, а точніше $-0,47$. Отже була отримана

залежність, яка показує, що надвишок енергії $\Delta E \equiv E^{st} - E_0$ для процесів, які описуються даною моделлю обернено пропорційний кореню квадратному з періоду локальних збурень τ , а отже пропорційний кореню квадратному з частоти збурень ν :

$$\Delta E \propto \frac{1}{\sqrt{\tau}} \propto \sqrt{\nu} \quad (1)$$

Цей результат не був очікуваний, а значить потребує детального експериментального та теоретичного дослідження.

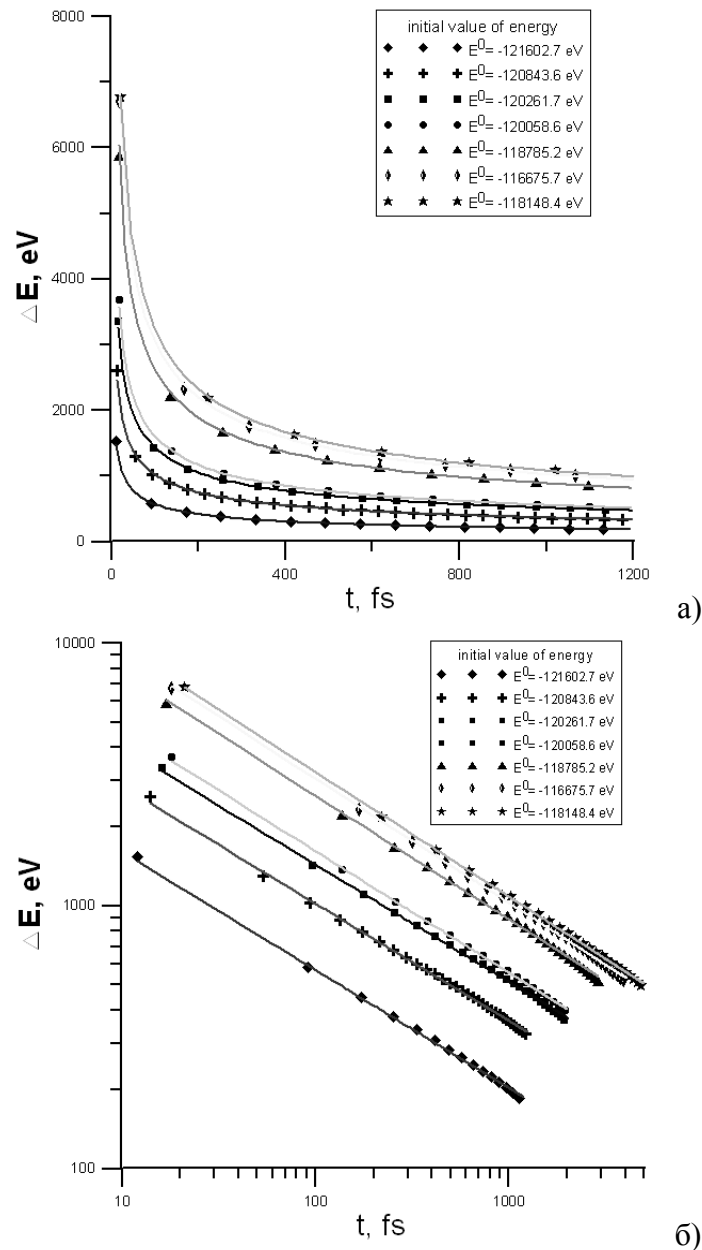


Рис. 4. Графіки релаксації системи (залежності надвишку енергії ΔE від часу релаксації t) при різних значеннях стартової енергії E^0 а) в лінійних осях; б) в логарифмічних осях. Кольоровими лініями позначені криві апроксимації отриманих точок степеневими залежностями

І якщо для експериментального дослідження вже зрозуміло, які процеси досліджувати і що потрібно вимірювати, то для теоретичного дослідження потрібне глибоке розуміння тих процесів, для яких була розроблена ця модель, а також, що суттєво, потрібне розуміння самої моделі. Було висловлене припущення про існування так званої універсальної кривої релаксації. Мається на увазі, що існує така функція енергії системи від часу релаксації, що після проведення цілої серії локальних збурень і досягнення системою певної енергії, що відповідає нерівноважному стану, релаксація системи буде описуватись однією і тією ж функцією, яка *не залежатиме від початкової енергії системи*. Така універсальна крива разом із отриманою формулою (1) дала б можливість побудувати просту аналітичну модель для опису тих процесів, які вивчаються.

Для того, щоб перевірити існування універсальної кривої, було проведено комп'ютерне моделювання з використанням ітераційної процедури, описаної вище, при $\tau = 0,05 \text{ ps}$, але з невеликими змінами. Файл із параметрами системи на різних кроках, що відповідають різним початковим енергіям системи, передавався в LAMMPS для проведення повної (наскільки це можливо) релаксації системи при часах t , набагато більших τ . Графіки залежності приросту енергії системи від часу релаксації t зображені на рис. 4а.

Якби універсальна крива існувала, то отримані графіки релаксації системи з різними початковими енергіями можна було б накласти паралельним перенесенням вздовж осі t , чого, як видно з рис.4а, зробити неможливо. З іншого боку, якщо подивитись на ці ж графіки в логарифмічних осях (Рис. 4б), то можна побачити, що всі криві чудово апроксимуються степеневими залежностями із значенням показника степеню у межах від -0,45 до -0,48.

Отже можна говорити про існування цілого сімейства подібних кривих релаксації, що описуються однаковим характером залежності, а саме, тим же самим степеневим законом із показником близько $-1/2$, що й для надвишку енергії від періоду локальних збурень (Формула (1) – Рис. 3б). Оскільки, як показують чисельні розрахунки, існує цілий клас кривих релаксації в залежності від початкової надвишкової енергії, логічно припустити, що різні початкові стани (значення енергії) реалізуються шляхом різного перерозподілу надвишкової енергії по об'єму системи, а саме, чим вища стартова енергія, тим природно більша область її локалізації.

Висновки

Аналіз чисельних експериментів, проведених за допомогою створеної моделі, дозволяє стверджувати:

1. Розроблена ітераційна процедура дає можливість отримати графік залежності енергії системи від кількості ітерацій k при заданому періоді локальних збурень τ . Було досліджено, що такий графік характеризується асимптотичним значенням енергії, яке відповідає стаціонарному стану нерівноважної границі при заданому τ .

2. Була отримана чітка залежність, яка показує, що надвишок енергії ΔE , який визначається різницею асимптотичного E^{st} і рівноважного E_0 значень енергії, для процесів, які описуються даною моделлю, прямо пропорційний кореню квадратному з частоти збурень V .

3. Аналіз кривих релаксації при різних початкових значеннях енергії E^0 показав існування цілого сімейства подібних кривих, що мають степеневу залежність зі степенем близьким до $-0,5$. Цей результат свідчить про неможливість існування універсальної кривої релаксації і показує, що процеси, які вивчаються, мають складну природу і потребують подальшого дослідження.

4. Представлену модель можна використати, на думку авторів, як одну із ланок для створення загального програмного забезпечення, націленого на повне моделювання нерівноважних станів границь зерен.

Література

1. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.
2. Атомная структура межзеренных границ // Сб. статей. Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 291 с.
3. Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. – М.: Metallurgy, 1980. – 256 с.
4. Бокштейн Б.С., Конечкий И.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Metallurgy, 1986. – 224 с.
5. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1998. – 184 с.
6. Фионова Л.К. Обычные границы зерен // ФММ. – 1992. – Вып.4. – С. 8-13.
7. Grabski M.W., Korski R. Grain boundary as sinks for dislocations // Phil. Mag. – 1970. – V.22, №178. – P. 707-715.
8. Pumphrey P.H., Gleiter H. On the structure of non-equilibrium high-angle grain boundaries // Phil. Mag. – 1975. – V.32. – P. 881-885.
9. O'boyle D.R., Brown F.L., Sanecki J.E. Solid fission product behavior in uranium-plutonium oxide fuel irradiated in a fast neutron flux // Journal of Nuclear Materials. – 1969. – V.29. – P. 27-42.
10. Istratov A.A., Buonassisi T., McDonald R.J., Smith A.R.; Schindler R., Rand J.A., Kalejs J.P.; Weber E.R. Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length // Journal of Applied Physics. – 2003. – V.94. – P. 6552-6559.
11. Faulkner R.G., Shenhua Song, Flewitt P.E.J., Victoriac M., Marmys P. Grain boundary segregation under neutron irradiation in dilute alloys // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V.225. – P. 189-209.

12. Divinski S.V., Edelhoff H., Prokofjev S. Diffusion and segregation of silver in copper $\Sigma 5(310)$ grain boundary // Phys. Rev. – 2012. – В 85 – P. 144104.
13. Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // Acta Materialia. – 2010. – V.58. – P. 386-395.
14. Amouyal Y., Divinski S.V., Klinger L., Rabkin E. Grain boundary diffusion and recrystallization in ultrafine grain copper produced by equal channel angular pressing // Acta Materialia. – 2008. – V.56. – P. 5500-5513.
15. Budke E., Herzig E.C., Prokofjev S., Shvindlerman L.S. Tracer diffusion of Au and Cu in a series of near $\Sigma=5$ (310) [001] symmetrical Cu tilt grain boundaries // Acta Mater. – 1999. – V.47. – P. 385.
16. <http://lammmps.sandia.gov>
17. Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., Voter A.F., Kress J.D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. – 2001. – В 63. – P. 224106.
18. <http://www.embarcadero.com/products/delphi>

Аннотация. *В.В. Турло, С.В. Дивинский, А.А. Ковальчук. Получение стационарных состояний неравновесных межзеренных границ при воздействии высокочастотных локальных возмущений. Предлагается молекулярно-динамическая модель с элементами случайных высокочастотных возмущений на границе зерен. Получены стационарные состояния неравновесных межзеренных границ при действии высокочастотных локальных возмущений. Показана характерная зависимость энергии стационарных состояний от частоты возмущений.*

Ключевые слова: границы зерен, неравновесные межзеренные границы, стационарные состояния, локальные возмущения.

Summary. *V.V. Turlo, S.V. Divinskyi, A.O. Kovalchuk. Obtaining of Non-equilibrium Steady-States of Grain Boundaries under High-Frequency Local Perturbations.* MD model with elements of random high-frequency perturbations at the grain boundary is proposed. Stationary states of non-equilibrium grain boundaries under high-frequency local perturbations are obtained. Typical dependence of the energy of the stationary states on the frequency of perturbations is demonstrated.

Keywords: grain boundaries, non-equilibrium grain boundaries, steady-states, local perturbations.

Одержано редакцією 17/09/2012

Прийнято до друку 22/10/2012