

И.А.Дёмина<sup>1</sup>, Н.Ф.Денисова<sup>1</sup>, М.Д.Старостенков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск;

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.Ползунова, Барнаул, Россия

## ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ Cu, Au, Ni

*Мақалада Cu, Au, Ni таза металдарындағы және температураға байланысты нүктелік ақаулар ауысуы бар болған кездегі диффузия механизмі молекулярлық динамика әдісімен зерттеледі. Диффузияның негізгі механизмі ретінде атомдардың тұйықталған траектория бойынша краудионды, топтасып орын ауыстыруы, түйінаралық атомның тұйықталған траектория бойынша Френкель буыны динамикасы түрінде түзілуінің вакансиямен қосылуына дейінгі орын ауыстыру механизмдері қарастырылады және де орын ауыстыратын нүктелік ақаулар маңындағы диффузия процесі тежеледі.*

*The present work discusses mechanisms of diffusion in clear metals like Cu, Au, Ni, and Al by the method of molecular dynamics with point substitution defect depending on the temperature. It shows that the main diffusion mechanisms are: crowdion and collective motion of atoms on closed trajectories, mechanisms of interstitial atom motion on closed trajectories until annihilation with a vacant position at the dynamic Frenkel pairs and states that next to point substitution defects diffusion processes are blocked. It is shown that the thermoactivating diffusion in case of the ideal two-dimensional crystals Cu and Au starts at the impulse heating of the crystal at the higher temperatures. The main mechanisms of diffusion are crowdion, collective movement of atoms on the closed trajectory, the mechanism of movement of the interstitial atom on the closed trajectory until the annihilation with the vacancy at the dynamical formation of the Frenkel pair, then the dislocations are formed, that forwards the starting of thermoactivating phase transformation crystal-melt. The researches pursued in the present dissertation form the concept about, specify different diffusion mechanisms, which can be used by material engineering experts for further studies of phase transformation «order-disorder».*

### Введение

Для большой группы упорядоченных сплавов на основе различных типов сверхструктур, на основе ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решёток рассчитана энергия и атомная конфигурация большой группы планарных дефектов, имеющих место в них, таких как: антифазные границы (консервативные и неконсервативные), дефекты упаковки вычитания и внедрения, двойники (сверхструктурные и комплексные). В данной работе рассмотрены дефекты упаковки модели двумерного кристалла чистых металлов Cu, Au, Ni, легированных атомами компонентов, и их влияние на диффузионные процессы. В реальном кристалле представляется возможным определить интегральные диффузионные характеристики материала [1]. В то же время механизмы диффузии могут быть разнообразными, поэтому целью настоящей работы является выявить механизмы диффузии атомов в кристалле чистого металла Cu, Au, Ni, в которых отсутствуют какие-либо несовершенства, оценить влияние простейших несовершенств в виде легирующих атомов на температуру и энергию активации процесса диффузии.

### Модель компьютерного эксперимента

Решение подобных вопросов с помощью реальных экспериментов в настоящее время представляется возможным проводить лишь косвенно, при этом приходится учитывать те или иные побочные явления, которые зачастую не просто отделить от явлений исследуемых. Одним из решений этой проблемы является использование метода компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование появилось в физике твёрдого тела сравнительно недавно. Помимо прочего, оно позволяет исследовать на атомном уровне динамику как быстропотекающих (СВС), так и длительных по времени процессов (старение). Данный метод является дополнением к известным экспериментальным и теоретическим методам исследования, нередко выступая в роли связующего звена между ними. Компьютерная модель может служить как средством апробации теоретических представлений, так и, наоборот, объяснять или прогнозировать явления, ранее не освещённые теорией и экспериментом в полной мере. Исследование системы производилось на двумерной модели. Одной из характеристик данной модели является то, что атомы одного сорта, взаимодействие которых описывается парным изотропным потенциалом, могут иметь лишь одну стабильную кристаллическую упаковку, соответствующую плоскости  $\{111\}$  ГЦК-решетки (наиболее плотноупакованной

плоскости). Иная упаковка двумерных кристаллов при моделировании по методу молекулярной динамики переходит в вышеописанную даже при незначительном инициировании процесса. В [2] отмечается, что подобная кристаллическая ориентация свойственна и реальным тонким пленкам с ГЦК-решеткой, полученным с помощью конденсации в вакууме на неориентированных подложках.

В методе молекулярной динамики поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой обыкновенных дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона, численное решение которых осуществляется на компьютере. Взаимодействие атомов предполагается зависящим лишь от межатомного расстояния, и потенциальная энергия системы  $N$  атомов представляется в виде:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

где  $\phi_{ij}$  — потенциальная функция взаимодействия пары отдельных атомов  $i$  и  $j$ ;  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_j$  — радиус-векторы  $i$ -го и  $j$ -го атомов.

Ограничение парным потенциалом межатомного взаимодействия значительно упрощает вычисления при расчетах систем с большим числом частиц, но возможны также применения и многочастичных потенциалов. При рассмотрении замкнутой системы сила, действующая на  $i$ -й атом, будет равна

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{d}{d(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2)$$

Система уравнений движения в нерелятивистском случае:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i, \quad (3)$$

где  $m_i$  и  $\mathbf{v}_i$  — масса и скорость  $i$ -го атома;  $t$  — время.

Система атомов, поведение которых описывается данным методом, является так называемой расчетной ячейкой или блоком. Если расчетная ячейка содержит  $N$  одинаковых атомов, то позиции и скорости всех атомов полностью характеризуются  $2\zeta N$  координатами ( $\zeta$  — мерность расчетной ячейки):  $x_i^k(t)$  описывают позиции в пространстве,  $v_i^k(t) = \dot{x}_i^k(t)$  — скорости ( $k$  — индекс координатной оси).

Для получения конкретных частных решений системы уравнений (2) и (3) используется метод Эйлера с полушагом. Уравнения (3) принимают вид:

$$\begin{aligned} v_i^k(t + \Delta t/2) &= v_i^k(t - \Delta t/2) + \Delta t m_i^{-1} F_i^k(t), \\ x_i^k(t + \Delta t) &= x_i^k(t) + \Delta t v_i^k(t + \Delta t/2), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta t$  — шаг интегрирования.

В качестве критерия выбора шага интегрирования  $\Delta t$  используют эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии. Для уменьшения энергетических флуктуаций на величину  $\Delta t$  накладывают математические и физические ограничения. Математические ограничения обусловлены погрешностями округления, возникающими при выполнении арифметических операций. Физические — связаны с тем, что шаг интегрирования должен быть, по крайней мере, меньше 1/4 наименьшего периода атомных колебаний. В противном случае колебания атомов становятся аperiодическими, что приводит к возрастанию энергии системы.

При применении численных методов в задачах молекулярной динамики, особенно в случаях задач, требующих большого числа временных итераций, возникают трудности, связанные с накоплением ошибок как усечения (ошибки метода), так и округления (вычислительные ошибки). Полезным средством может являться форма контроля, основанная на физическом смысле получаемых в результате решения величин. Например, контролем может служить проверка на выполнимость закона сохранения энергии. Начальные значения координат атомов задаются в зависимости от исследуемой задачи, причем перекрывающиеся конфигурации исключаются. Начальные скорости атомов обычно задаются одинаковыми по абсолютной величине и случайными по направлению. При этом полная кинетическая энергия должна соответствовать заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю. Если начальные координаты атомов соответствуют идеальной решетке, то начальные скорости определяются согласно распределению Больцмана [3,4]:

$$|\mathbf{v}_i| = v_{кв} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{2\zeta k_B T}{m_i}}, \quad \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i = 0, \quad (5)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $v_{кв}$  — среднеквадратичная скорость атома.

Начальные скорости атомов  $\mathbf{v}_i$  должны быть больше в  $\sqrt{2}$  раз среднеквадратичной  $v_{кв}$ , поскольку в процессе колебаний атомов половина задаваемой кинетической энергии переходит в потенциальную (если начальные положения атомов соответствуют минимальной возможной потенциальной энергии). Использование среднеквадратичной, а не наиболее вероятной скорости, объясняется тем, что кинетическая энергия, а также температура пропорциональны  $\langle v_i^2 \rangle$ .

Стартовые параметры, на которых реализуется компьютерный эксперимент, должны соответствовать наиболее достоверно полученным экспериментальным сведениям. Одним из таких параметров является определение геометрического построения исследуемой системы и выбор оптимального расчетного блока системы, чтобы полученные результаты были не связаны с его размерами. Применение метода молекулярной динамики обычно ограничивается выделением расчетного блока системы, состоящего из  $10^3$ – $10^8$  атомов. Для получения результатов экспериментов, которые можно было бы распространить на макроразмер, применялись определённые граничные условия. Таковыми являются периодические, гибкие, жёсткие, свободные, вязкие и возможные их комбинации. Выбор граничных условий зависит от задачи компьютерного эксперимента.

Предварительная (первичная) релаксация проводилась с помощью метода молекулярной динамики. Начальные скорости колебаний атомов задавались равными нулю, что соответствовало начальной температуре 0 К. В процессе релаксации температура ячейки повышалась и достигала некоторого значения, при котором происходила стабилизация кинетической энергии, рост температуры прекращался. После стабилизации температуры ячейка подвергалась сверхбыстрому охлаждению. Все скорости атомов периодически (когда колебания кинетической энергии достигали максимумов), приравнялись нулю до тех пор, пока атомы не занимали равновесных позиций, и больше не наблюдался рост температуры, связанный с релаксационными явлениями. При запуске основного эксперимента считалось, что созданная структура расчетной ячейки стабильна при температурах, близких к абсолютному нулю.

Далее, в компьютерном эксперименте необходимо задать определённый тип межатомных или межмолекулярных взаимодействий. В задачах компьютерного моделирования одним из важных факторов является задание наиболее адекватного описания межатомных и межмолекулярных связей с целью исследования структурно-энергетических превращений, имеющих место при различных типах внешних воздействий. Наиболее точно подобные задачи могут быть решены с использованием строгих квантово-механических методов расчёта.

Для металлических систем в общем случае энергия кристалла может быть задана суммой вкладов

$$E = E_c + E_e, \quad (6)$$

где  $E_c$  — энергия парных межатомных связей (в последнее время предпринимаются попытки учёта тройных и более взаимодействий атомов) [5]. Второе слагаемое обычно отождествляется с энергией электронов проводимости [5, 6].

Применение эффективных парных потенциалов при исследовании структурно-энергетических превращений в кристаллических и нанокристаллических материалах имеет определенные ограничения. Прежде всего, при высоких температурах при использовании метода молекулярной динамики происходит динамическое перераспределение локального объёма вблизи каждого атома. Подобные изменения необходимо каждый раз учитывать в параметрах потенциальных функций, что является трудноразрешимой проблемой, так как при процессах термоактивации исследуемая система теряет элементы симметрии, характерные при низких температурах. Поэтому применение подобных потенциалов, учитывающих объёмные, многочастичные вклады, при использовании метода молекулярной динамики ограничено низкими температурами. Либо компьютерный эксперимент должен выполняться с использованием метода вариационной квазистатики [7].

Среди парных потенциалов межатомного взаимодействия хорошо зарекомендовали себя потенциалы Морза, Леннард-Джонса и т.п. [8]. Молекулярно-динамические модели простых ГЦК металлов адекватно ведут себя при использовании парных потенциалов: кристаллическая структура стабильна, энергетические и силовые характеристики описываются с удовлетворительной точностью. Кроме того, сравнительные расчеты статическим методом [9] показывают, что использование многочастичных

и парных потенциалов не приводит к качественно различным результатам. Поэтому для описания межатомных взаимодействий использовались парные потенциальные функции Морза:

$$\phi_{KL}(r) = D_{KL}\beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL}r) [\beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL}r) - 2], \quad (7)$$

где  $\alpha_{KL}$ ,  $\beta_{KL}$ ,  $D_{KL}$  — параметры, определяющие взаимодействие пары атомов сорта  $K$  и  $L$ ;  $r$  — расстояние между атомами. Сила, действующая на атом, равна:

$$F_K = -2D_{KL}\alpha_{KL} \left[ \left( \beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL}r) - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]. \quad (8)$$

Параметры потенциальных функций, описывающих взаимодействия атомов одного сорта, находились из свойств чистых металлов. Величины  $\alpha_{KK}$ ,  $\beta_{KK}$ ,  $D_{KK}$  определялись по значениям энергии сублимации, параметра решетки и объемного модуля упругости. Для определения параметров взаимодействия атомов разного сорта использовались характеристики упорядоченных сплавов.

#### Результаты и их обсуждение

В двумерном кристалле чистой меди, в отсутствие каких-либо дефектов, заметный массоперенос был обнаружен при 1380 К, который представлял собой кольцевой механизм перемещения атомов по треугольнику ближайших соседей. С последующим увеличением температуры компьютерного эксперимента наблюдается целый набор замкнутых траекторий коллективных перемещений атомов по кристаллу, как показано на рисунке 1а. При температуре 1450 К траектории коллективных перемещений оказываются более сложными и охватывают большие площади кристалла (рис. 1б). Температура, при которой выполнялся компьютерный эксперимент, превышает  $T_{пл}$ , и кристалл, по-видимому, переходит в состояние расплава. При этом происходит локальное перераспределение плоскости, возникают области со свободным объемом, соответствующим образованию вакансий и области с локальным увеличением плотности, соответствующих образованию межузельных атомов. Результат такого процесса — образование динамической пары Френкеля.

Как показали результаты эксперимента, в случае двумерного кристалла чистого Au, не содержащего дефектов, процессы массопереноса обнаруживаются только при 2000 К. В то же время экспериментальное значение  $T_{пл}$  золота составляет 1334,43 К [1], что значительно ниже температуры начала диффузии в нашем эксперименте. В случае, когда исследовалась диффузия в чистом двумерном кристалле Cu, начало диффузионного процесса было отмечено при температуре, незначительно превышающей  $T_{пл}$  меди. Основная причина подобного расхождения в том, что атомная масса Au, превышает атомную массу Cu в 3,1 раза, и соответственно они равны 196,97 и 63,54 а.е.м. Следовательно, скорости динамических смещений атомов Au оказываются значительно меньшими по сравнению со скоростями атомных смещений атомов Cu при одной и той же температуре.

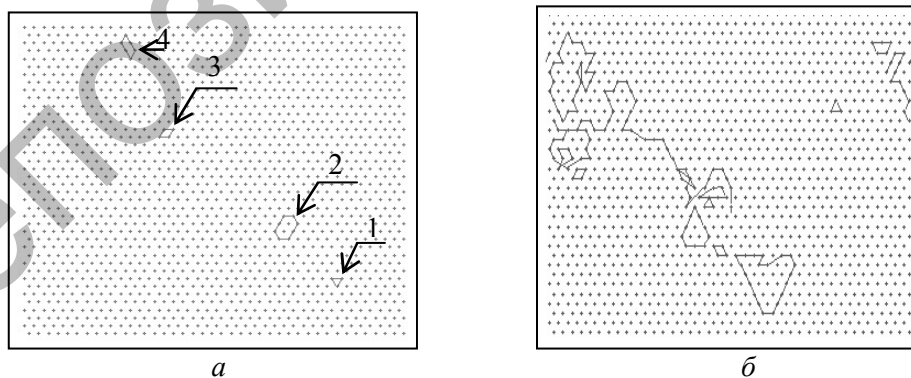


Рис. 1. Примеры действия различных типов кольцевых механизмов массопереноса при 1430 К (а) и при 1450 К (б): 1 — кольцевой механизм перемещения атомов по треугольнику ближайших соседей; 2 — кольцевой механизм перемещения атомов по фигуре, включающей восемь ближайших соседей; 3 — кольцевой механизм перемещения атомов по параллелограмму; 4 — кольцевой механизм перемещения атомов по параллелограмму шести ближайших соседей

Однако как в чистом металле Cu, так и в Au присутствуют кольцевые безвакансионные механизмы диффузии и с ростом температуры обнаруживаются разнообразные по кольцевым траекториям механизмы диффузии, как показано на рисунке 2. При 2150 К за время компьютерного экспери-

мента происходит фазовый переход монокристалл – расплав, после охлаждения системы результирующая структура расслаивается на блоки, по которым располагаются дислокации и дислокационные петли. Возникают пары Френкеля, состоящие из вакансии и межузельного атома. Концентрация вакансий составляет  $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ , что коррелирует с реальным экспериментом по концентрации вакансий в металле вблизи  $T_{пл}$ . [12].

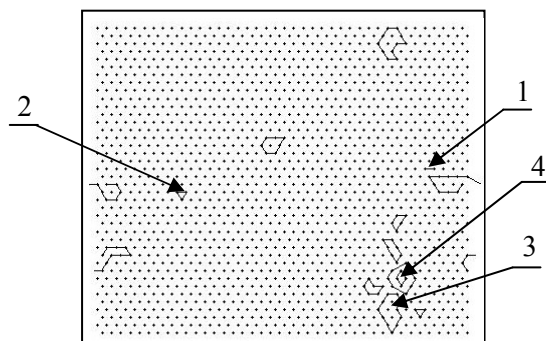


Рис. 2. Картина расчетной ячейки с перемещением атомов при 2100 К: 1 — краудинные смещения атомов; 2 — кольцевой механизм перемещения атомов по треугольнику ближайших соседей; 3 — кольцевой механизм перемещения атомов по сложной фигуре; 4 — кольцевой механизм перемещения атомов, когда более мелкие траектории охватываются большими

При импульсном разогреве в течение 10 пс и последующей закалки чистых металлов Ni и Al было получено, что температура начала диффузии составляет 1950 К и 1200 К коэффициенты диффузии равны  $3,528 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $0,94 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , эти температуры значительно превышают температуры плавления материалов. В случае Ni коэффициент диффузии оказывается достаточно высоким. Замкнутые траектории смещения атомов фактически говорят о наличии двух механизмов диффузии: по треугольнику ближайших соседей (рис. 3а), подобный элементу диффузии в Al (рис. 3б), и замкнутые механизмы перемещения атомов (рис. 3а), которые могут быть развиты за счет возникновения и последующей аннигиляции двух пар Френкеля [12]. В этом и заключается разница между значениями коэффициентов диффузии в показанных материалах, в эксперименте даже при многократном повторении.

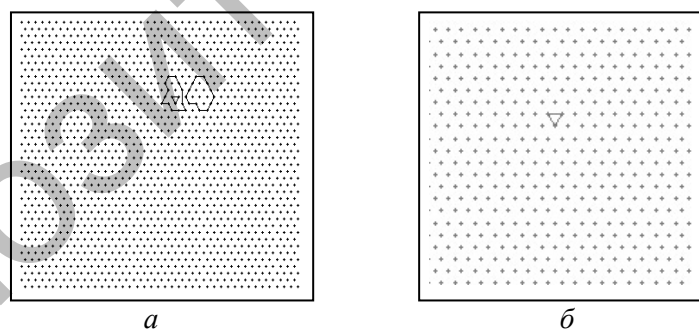


Рис. 3. Картины атомных смещений в чистых металлах на начальных этапах диффузионных процессов, время выдержки 10 пс: а — Ni температура 1950 К; б — Al температура 1200 К

При легировании двумерного кристалла Au одним атомом Cu на расчетный блок вблизи такого атома возникают упругие поля радиальных деформаций сжатия, которые при достаточно высоких блокируют перемещение легирующего компонента по кристаллической решетке. При введении в качестве легирующего элемента атома Au в двумерный кристалл Cu возникает упругая деформация всестороннего растяжения, блокирующая процессы диффузии в этой области. Введение легирующего атома, большего по эффективному размеру по сравнению с матричной решеткой, несколько повышает температуру начала диффузионного процесса. Первый массоперенос в двумерном кристалле Au обнаружен при 1910 К, в Cu — при 1390 К. При дальнейшем увеличении температуры эксперимента траектории смещения атомов оказываются более сложными и протяженными, как показано на рисунке 4.

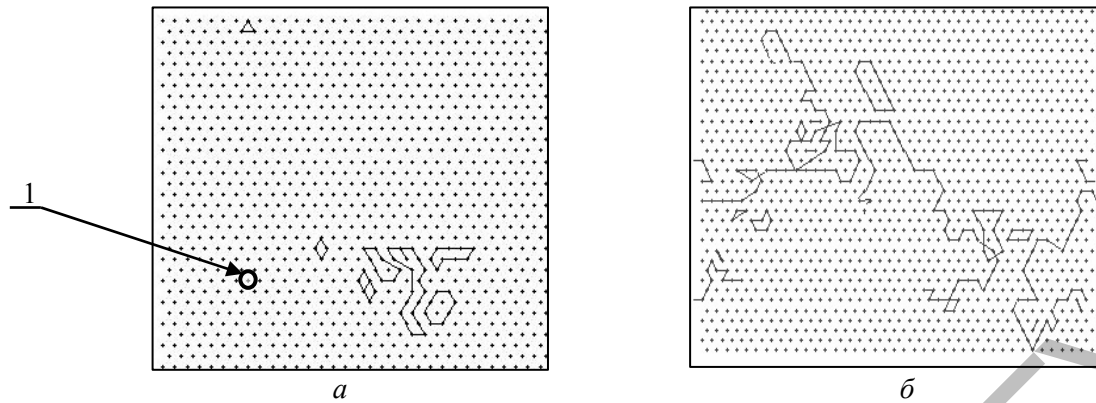


Рис. 4. Траектории атомных перемещений после разогрева: *a* — двумерного кристалла Au, легированного атомами Cu при 1970 К; 1 — атом Cu; *б* — двумерного кристалла Cu, легированного атомами Au при 1450 К

Легирование двумерного кристалла чистого Ni атомами Al (частица Al, состоящая из семи атомов), были проведены компьютерные эксперименты в разных интервалах времени от 50 до 150 пс. В результате эксперимента частица Al, состоящая из 7 атомов, частично растворилась при температуре 1850 К за время эксперимента 80–100 пс и полностью растворилась за 150 пс [13].

На рисунке 5 показаны траектории атомных смещений в четырёх интервалах времени продолжительности компьютерного эксперимента.

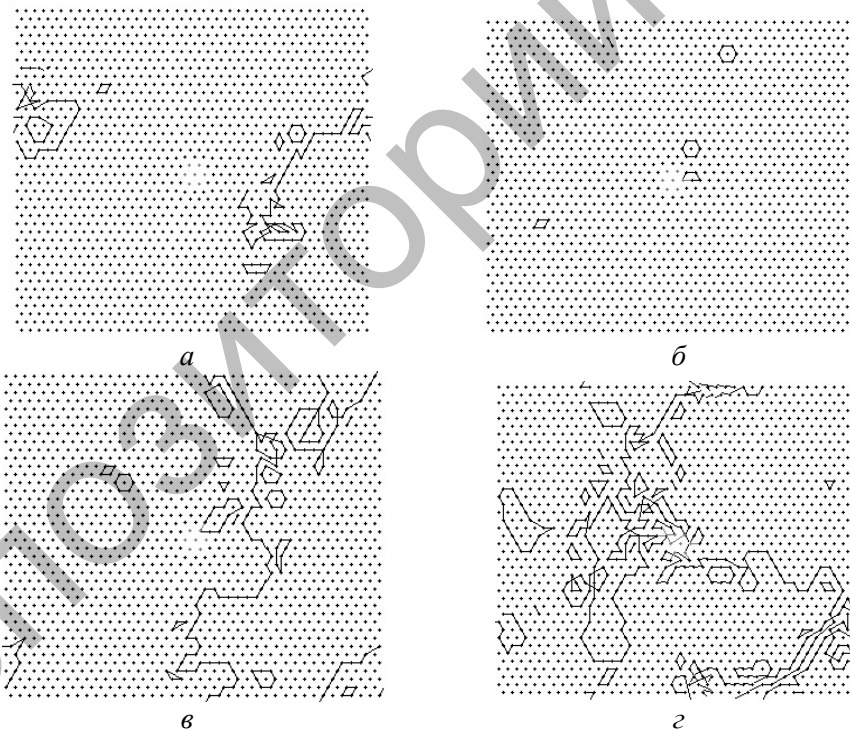


Рис. 5. Картина атомных смещений при продолжительности: *a* — 50 пс; *б* — 80 пс; *в* — 100 пс; *г* — 150 пс

Рассматривая первый случай, траектория движения пары Френкеля не касается частицы Al (рис. 5*a*). Это связано с тем, что параметр решётки алюминиевой частицы больше по сравнению с параметром решётки никелевой матрицы, вокруг неё возникает область деформации всестороннего растяжения кристалла. Как видно из рисунков 5*б*, *в*, *г*, только в последнем случае траектории атомных смещений пронизывают Al-частицу. Этого оказывается достаточно для её растворения. Причём при меньшем интервале времени эксперимента, составляющем 80 пс, кольцевые механизмы представляются перемещением атомов по ромбу, трапеции и шестиугольнику. С ростом продолжительности эксперимента возрастает разнообразие кольцевых механизмов перемещений атомов. Краудион-

ные механизмы перемещения атомов оказываются протяжёнными и могут пронизывать весь исследуемый блок кристалла. В последнем эксперименте (150 пс) возникновение пар Френкеля в никелевой матрице порождает длинные не только краудинные, но и кольцевые механизмы диффузии.

#### Заключение

На основании вышеизложенного можно отметить, как в случае кристалла Au, легируемого атомом Cu, так и кристалла Cu, легируемого атомом Au, диффузионные процессы, как правило, проходят вдали от точечного дефекта замещения, т.е. упругие поля локальной деформации всестороннего сжатия или растяжения блокируют развитие диффузионных процессов. Аналогичные результаты были получены и для кристалла Ni, легируемого частицей Al, при такой же продолжительности экспериментов. И только при увеличении времени эксперимента легирующая частица вовлекается в диффузионный процесс. Основными механизмами диффузии для чистых и легированных металлов являются: краудинные, коллективные перемещения атомов по замкнутым траекториям, механизм перемещения межузельного атома по замкнутой траектории до аннигиляции с вакансией при динамическом образовании пары Френкеля.

#### Список литературы

1. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. — М.: Металлургия, 1980. — 447 с.
2. Иевлев В.М. Структура поверхностей раздела в пленках металлов. — М.: Металлургия, 1992. — 173 с.
3. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. — М.: Мир, 1978. — 972 с.
4. Физическое металловедение: В 3 т. / Под ред. Р.Кана. — М.: Мир, 1968.
5. Биллер Б.Р. Роль машинных экспериментов в исследовании материалов // Машинное моделирование при исследовании материалов. — М.: Мир, 1974. — С. 31–250.
6. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — 600 с.
7. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Пацева Ю.В. Апробация потенциала Финниса-Синклера в моделях молекулярной динамики // Ползуновский альманах. — 2004. — № 4. — С. 47–52.
8. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Дудник В.Г. // Механизм миграции дивакансионных комплексов в двумерном кристалле Ni<sub>3</sub>Al // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29. — Вып. 16. — С. 6–10.
9. Демьянов Б.Ф. Состояние решетки вблизи плоских дефектов в упорядоченных сплавах со сверхструктурой Li<sub>2</sub>: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск, 1986. — 162 с.
10. Ovcharov A.A., Starostenkov M.D. Crystal argon stability under the stretching stress // Computational Materials Science. — 1999. — Vol. 14. — №. 1–4. — P. 215–219.
11. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б. Роль динамических пар Френкеля в термоактивируемых процессах разупорядочения интерметаллических фаз // Ползуновский вестн. — Барнаул, 2005. — № 4. — С. 22–25.
12. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. — М.: Металлургия, 1978. — 248 с.
13. Денисова Н.Ф., Старостенков М.Д., Скаков М.К. Компьютерное моделирование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ni-Al // Материалы 10-й Междунар. конф. по математике и механике. — Алматы, 2005. — С. 166–170.