

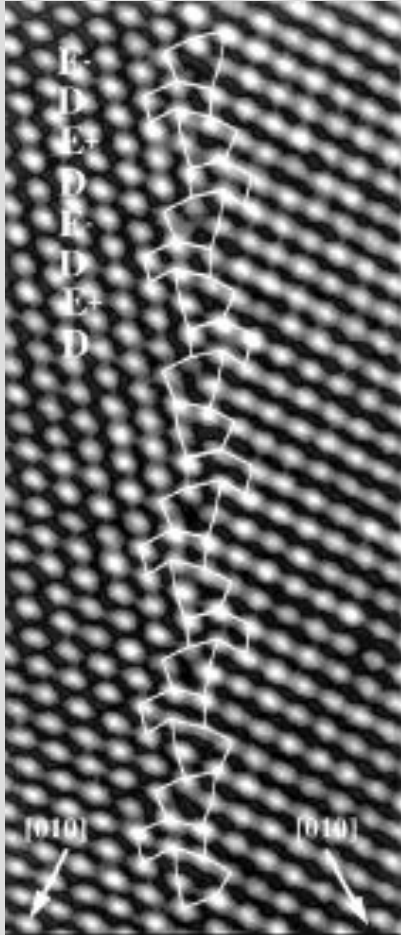
УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ РАН

ИПСМ
Р А Н

Границы зерен в металлах: кратко об истории и структуре

А.А. Назаров

Граница зерен – поверхностный ²дефект

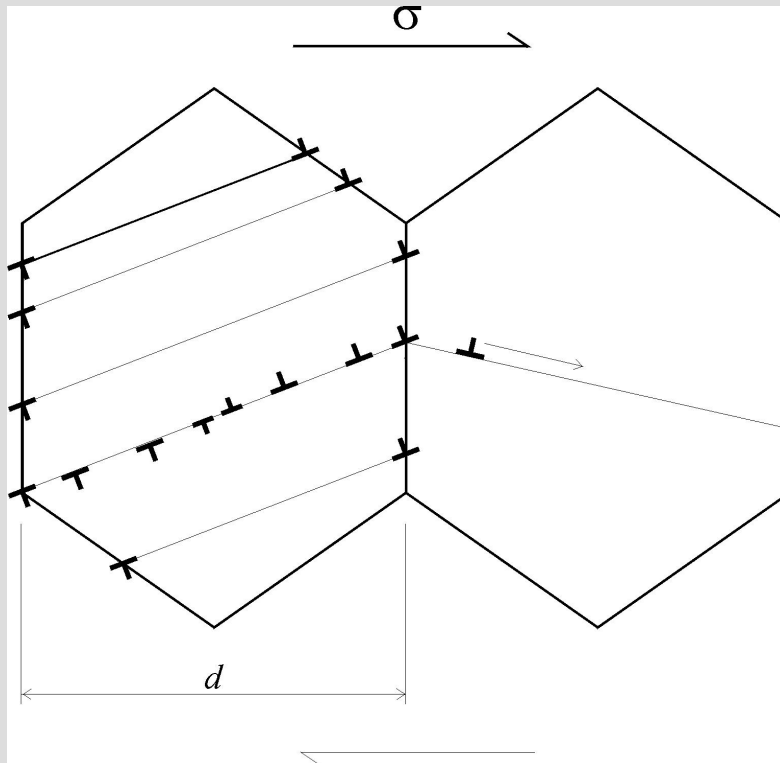


Граница зерен – поверхностный дефект, разделяющий два кристаллита с разной ориентировкой решетки

Ширина границ составляет
(1...2) $a_0 = 0,5...1$ нм

Электронномикроскопическое изображение
атомного разрешения границы зерен

Упрочняющая роль границ зерен (соотношение Холла-Петча)

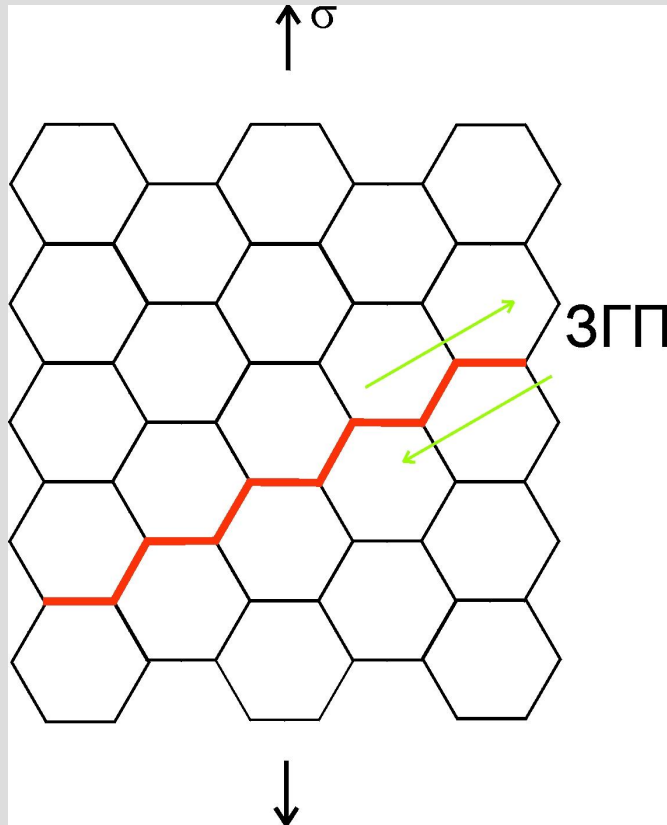


$$T < 0,3 T_{\text{пл}}$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

При низких температурах ГЗ упрочняют кристалл

Повышение пластичности 4 (сверхпластическая деформация)



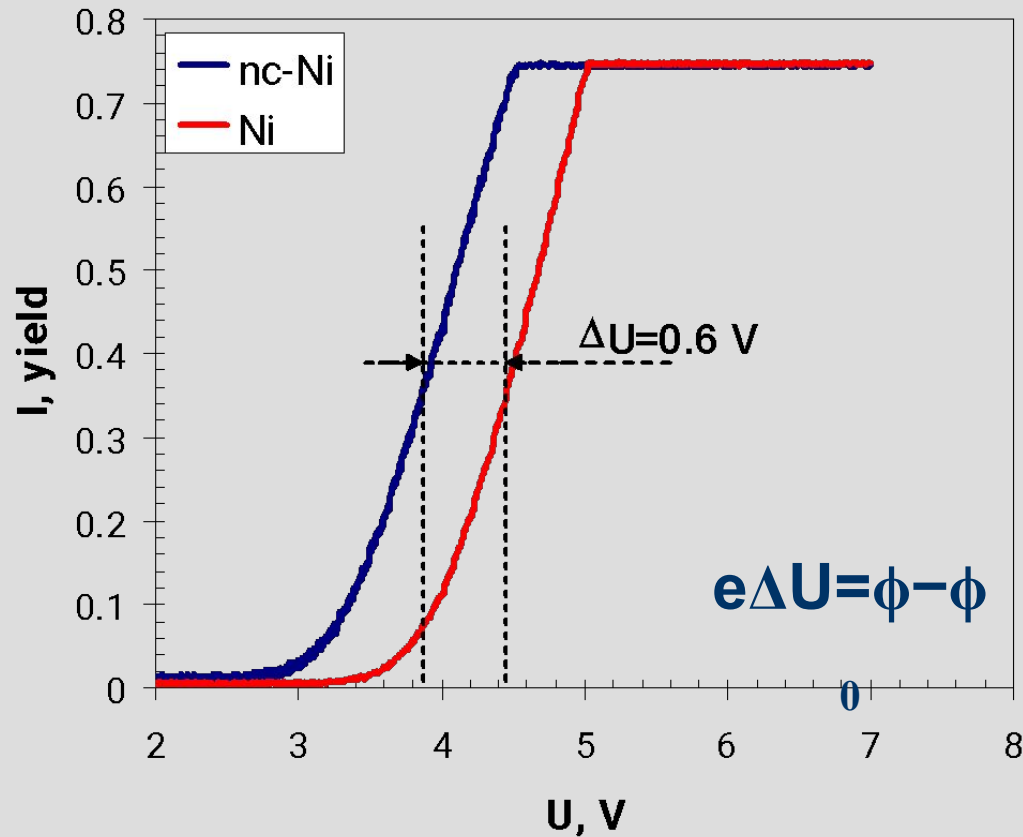
$$T > 0,5 T_{\text{пл}}$$

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{DGb}{kT} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n,$$

$$p=2, \quad n=2$$

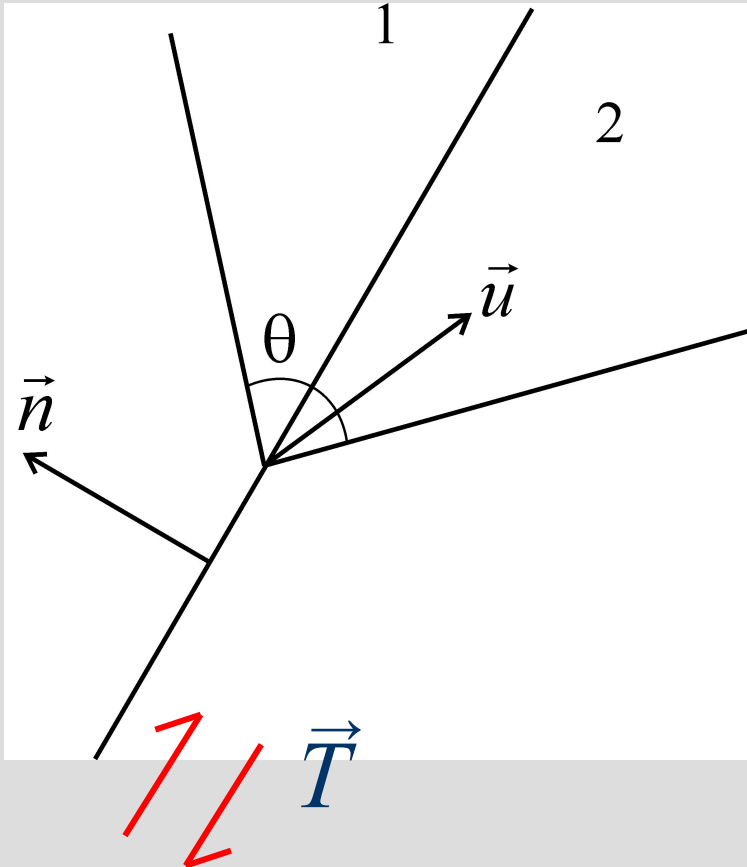
При высоких температурах уменьшение размера зерен повышает пластичность поликристаллов

Роль ГЗ в электронных свойствах металлов



Локальная атомная структура ГЗ влияет на электронные свойства металлов. НК структура в никеле уменьшает работу выхода электронов из него на 0.6 эВ, в вольфраме – на 0.8 эВ, в сплаве АМг6 (Al+6%Mg) - на 0.4 эВ

Геометрические характеристики ГЗ



\vec{n} - плоскость ГЗ (2 ст.св.)

\vec{u} - ось разориентировки (2 ст.св.)

θ - угол разориентировки (1 ст.св.)

\vec{T} - вектор жесткого сдвига (3 ст.св.)

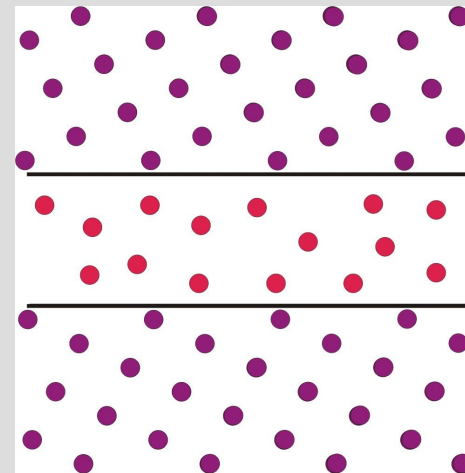
ГЗ имеют 5 макроскопических параметров, вектор сдвига – микроскопический параметр

Ранние модели структуры границ зерен

1. Модель аморфного цемента

(W. Rosenhain, J.C.W. Humphrey J. Iron Steel Inst. 1913. V. 87. P. 219-271.)

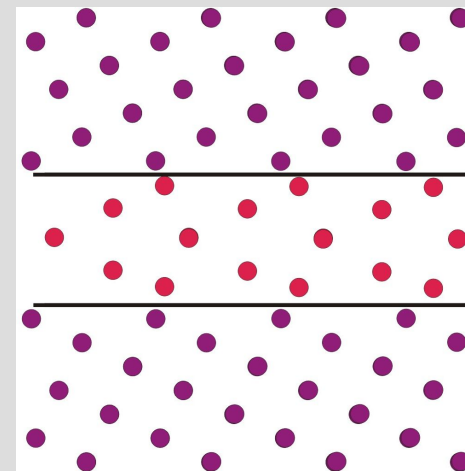
Кристаллы чистого металла окружены и цементированы очень тонким слоем того же металла в аморфном состоянии...



2. Модель переходной решетки

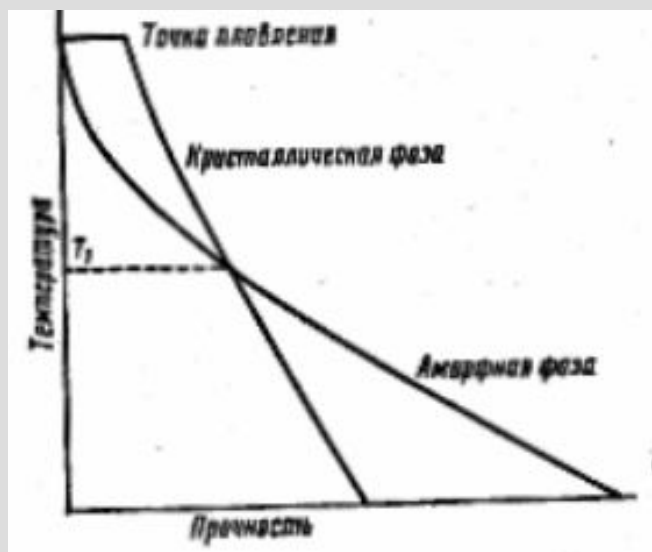
(F. Hargreaves, R.J. Hills, J. Inst. Metals. 1929. 41. 257.)

Атомы занимают свои узлы в решетке, за исключением, быть может, одного-двух слоев прямо у границы, в которых атомы занимают промежуточные положения, соответствующие минимально возможной при данных условиях потенциальной энергии



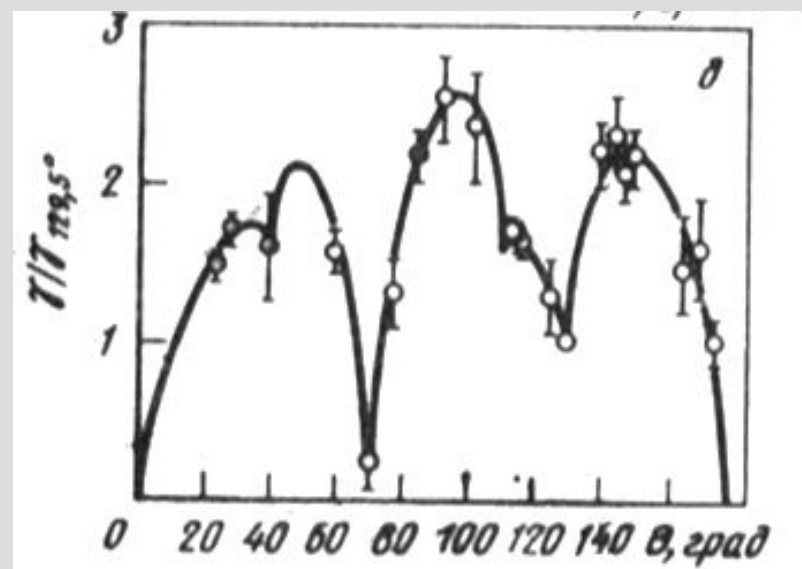
Доводы в пользу двух моделей ГЗ

Аморфный цемент



Высокотемпературные свойства: при высоких температурах аморфный цемент размягчается быстрее, чем кристалл, поэтому облегчается взаимное проскальзывание зерен по его прослойке – пластичность и сверхпластичность поликристаллов

Переходная решетка



Экспериментально обнаруженная зависимость энергии ГЗ, коэффициента диффузии, сопротивления сдвигу по ГЗ от разности ориентаций зерен несовместима с теорией аморфного цемента

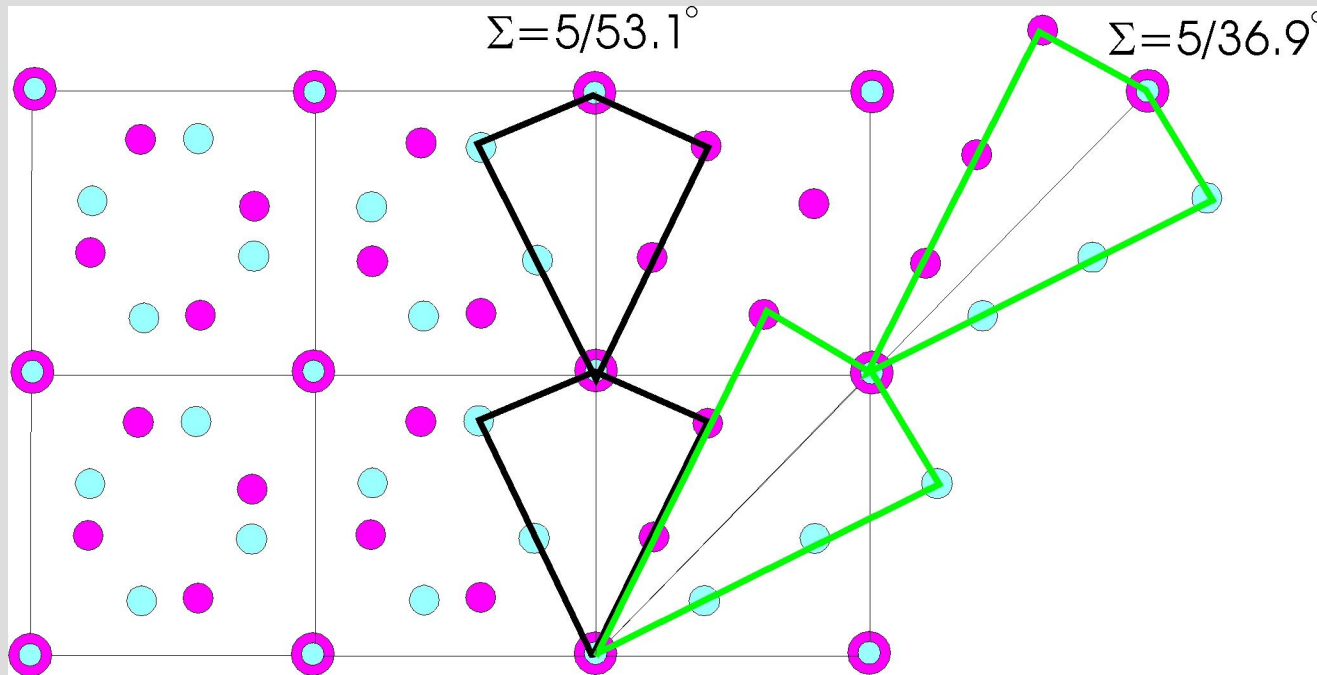


Торжество модели переходной решетки: 1970-1980-е годы

- ◆ Концепция решетки совпадающих узлов (PCU)
- ◆ Специальные ГЗ
- ◆ Атомистическое моделирование границ наклона
- ◆ Венец теории - модель структурных единиц

Изучение ГЗ специальной геометрии с упорядоченной структурой дискредитировало модель Розенхейна. *Д. Вольф*

Решетка совпадающих узлов (РСУ) Специальные границы зерен



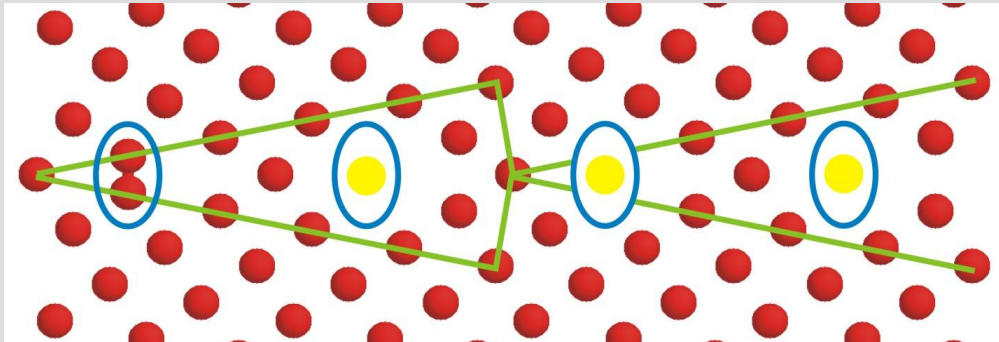
РСУ $\Sigma=5$ в простой кубической решетке

R.J. Harrison, G.A. Bruggeman, G.H. Bishop. Computer simulation methods applied to grain boundaries. In: Grain Boundary Structure and Kinetics, G.A. Chadwick, D.A. Smith, eds., Acad. Press, London, 1976. p. 44-91.

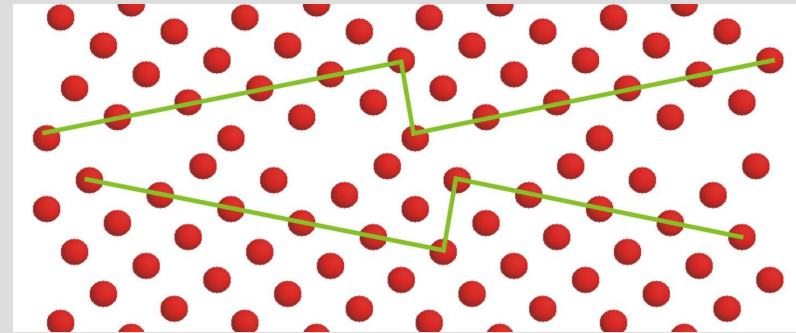
- Межатомные потенциалы
- Граничные условия
- Методика моделирования (статическая релаксация)

Простейшие трюки в моделировании ГЗ

Удаление атомов

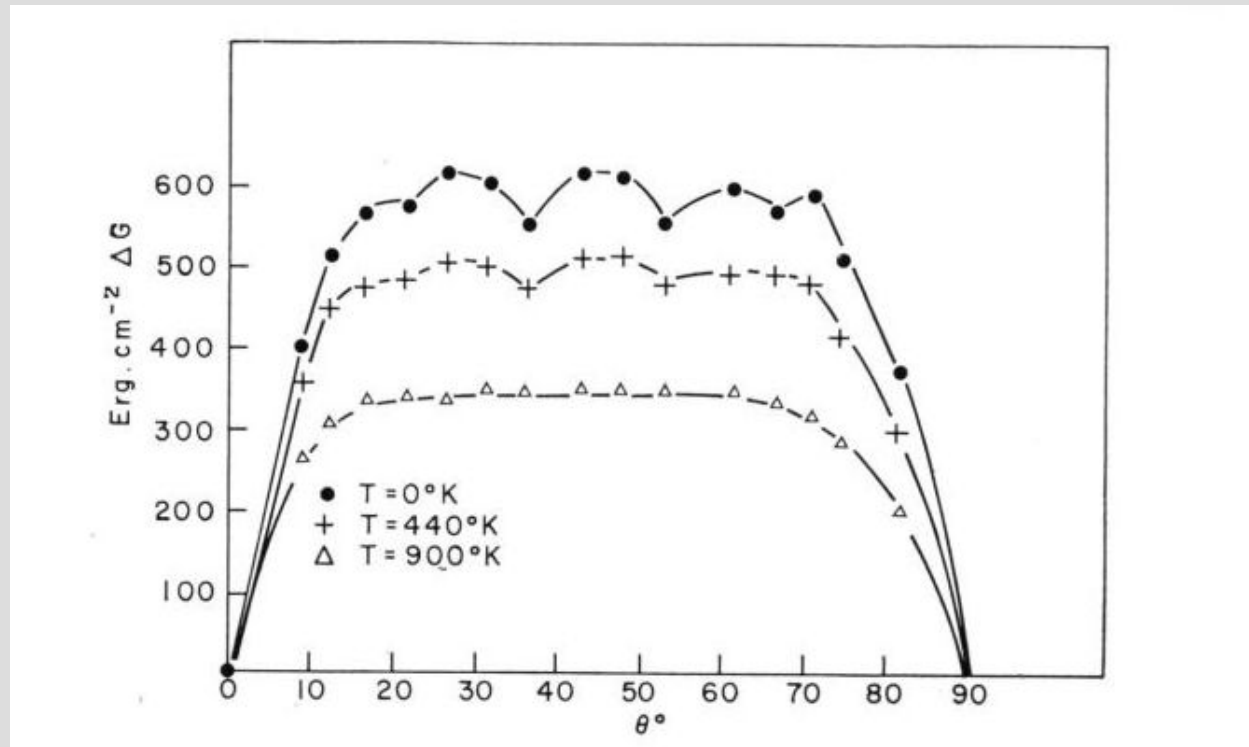


Жесткий сдвиг зерен



Цель: получение различных исходных структур для статической релаксации, перебор локальных минимумов в поисках глобального минимума энергии

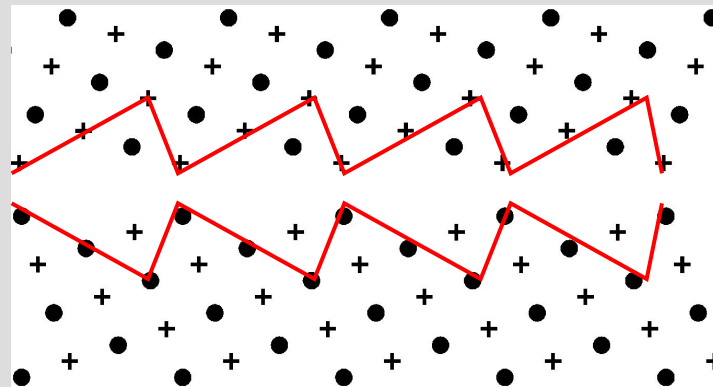
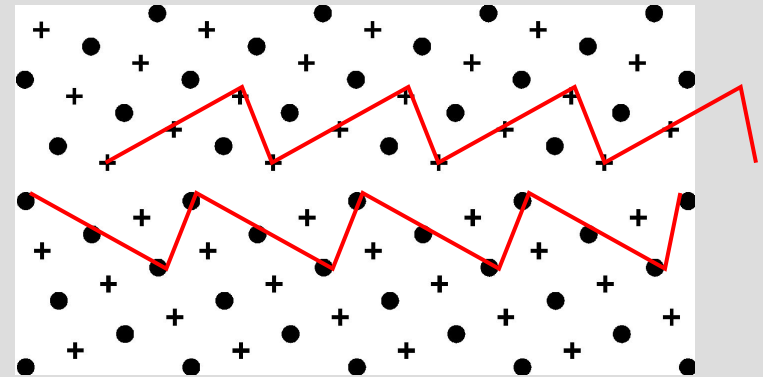
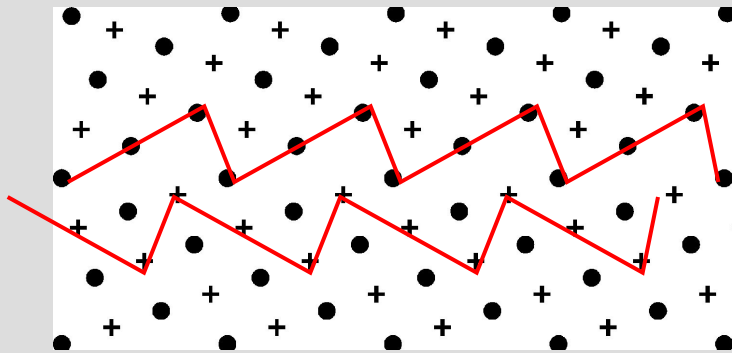
Hasson G. et al. Surface Sci. 1972. 31.115



Моделирование качественно верно описывает зависимость энергии границ наклона от угла разориентировки

Первые предсказания о структуре ¹⁴ГЗ

Smith D.A., Vitek V.V., Pond R.C. Acta Metall. 1977. 25, 475



Жесткий сдвиг, множественность структуры границы наклона $[001] (310)$

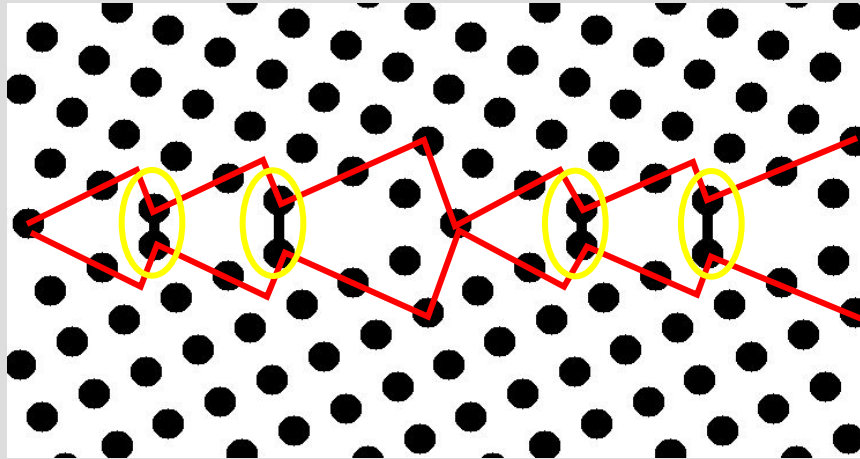
Модель структурных единиц

или триумф модели переходной решетки

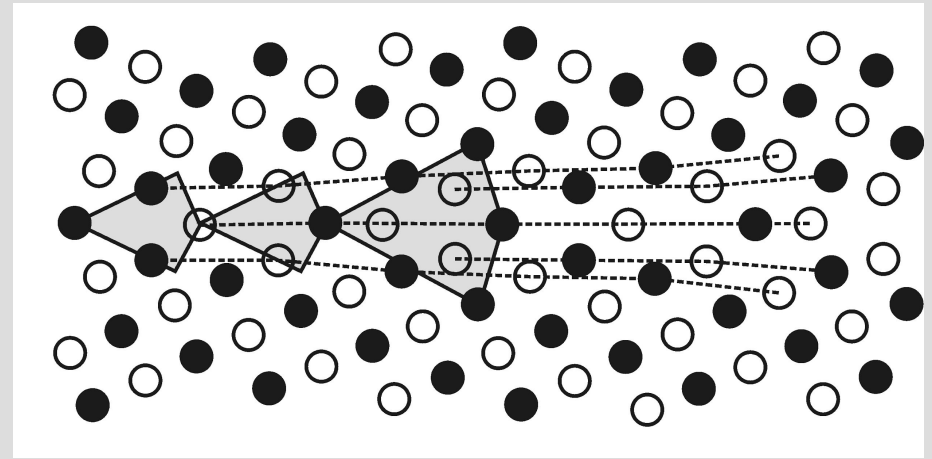
**A.P. Sutton, V. Vitek, Phil. Trans. R. Soc. London A.
1983. 309. 1**



Распад границы наклона на 16 структурные единицы

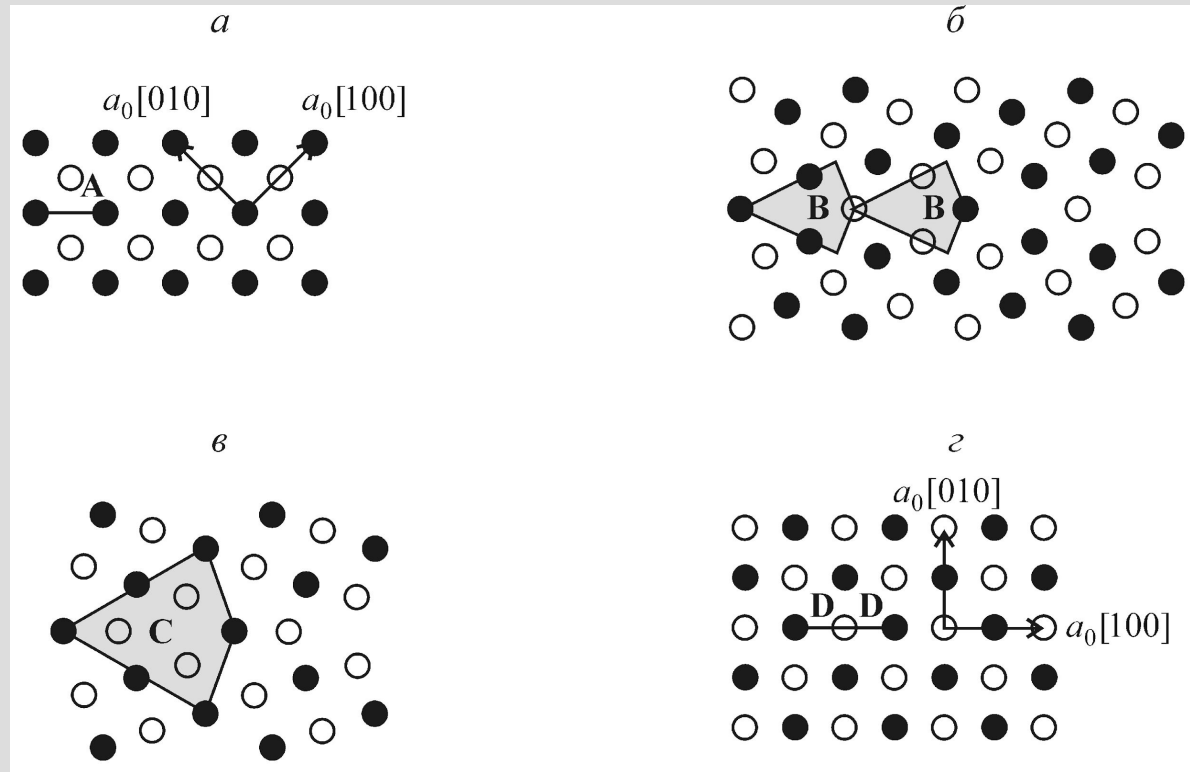


Геометрическая модель ГЗ



Структура ГЗ после релаксации

Предпочтительные границы наклона [001]



A

B

C

D

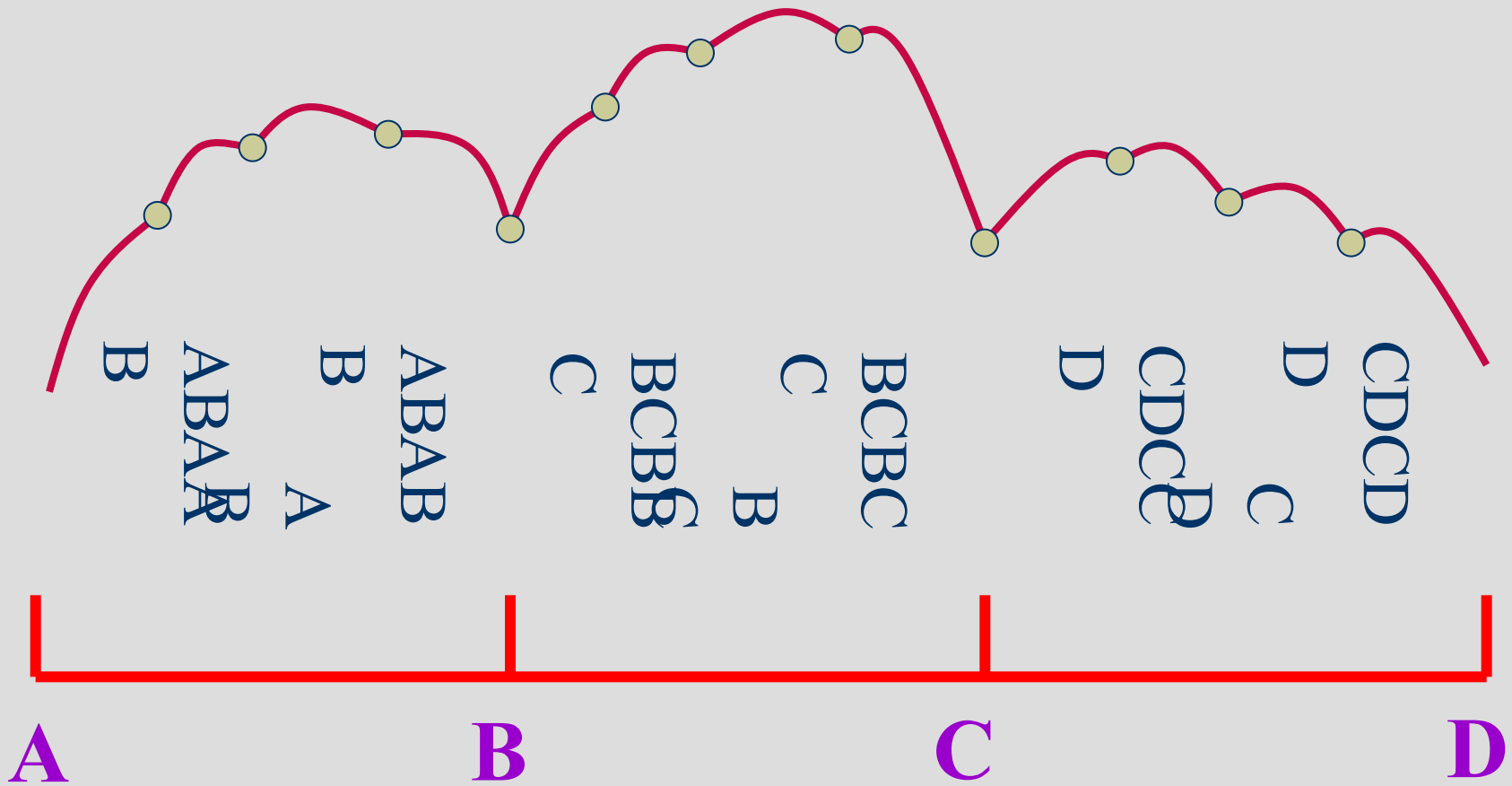
$$\Sigma=1/0^\circ$$

$$\Sigma=5/36.9^\circ$$

$$\Sigma=5/53.1^\circ$$

$$\Sigma=1/90^\circ$$

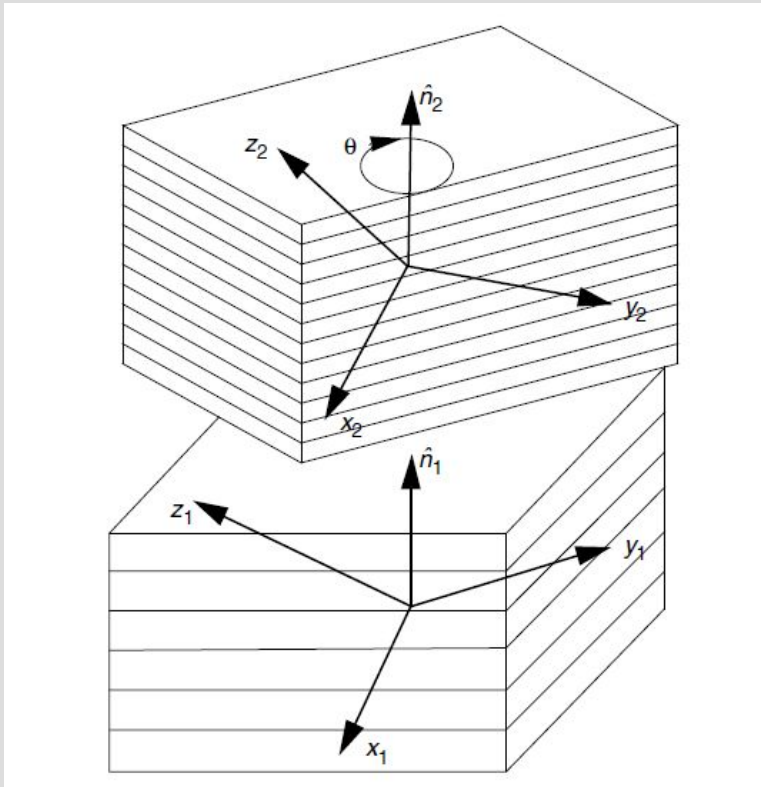
Модель структурных единиц для границ наклона



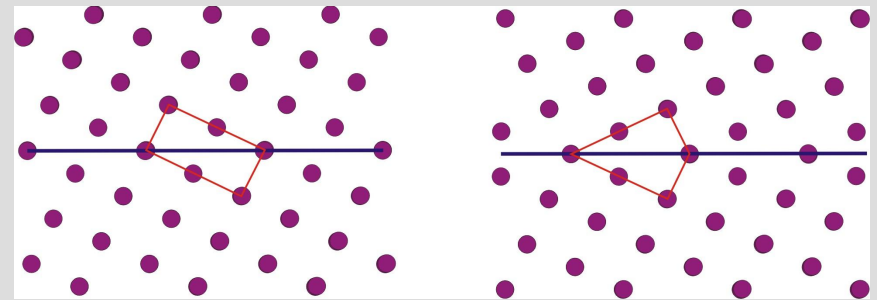
Реванш модели аморфного цемен¹⁹та: моделирование границ кручения

- ◆ **D. Wolf et al. 1989-1999 гг.**
- ◆ **Моделирование ГЗ в бикристаллах и нанокристаллах металлов (Pd) и ковалентных керамик (Si, Di)**

Геометрия ГЗ общего типа



Плоскость (130)



$\theta=0^\circ$

$\theta=180^\circ$

Границы наклона – частный случай границ кручения ($\theta=180^\circ$)

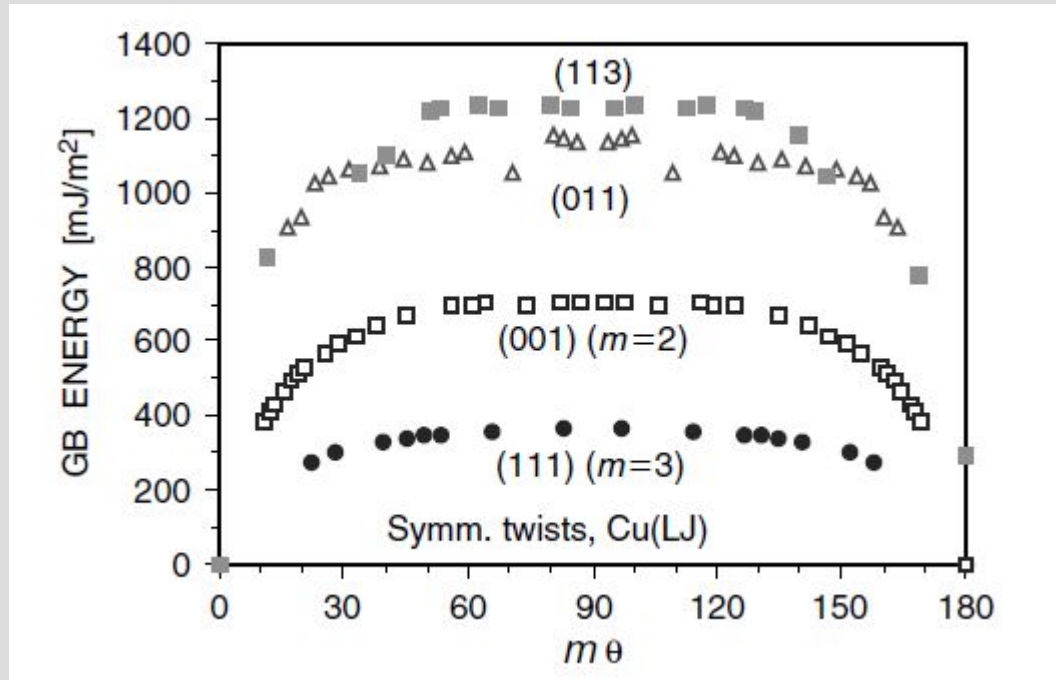
5 независимых геометрических параметров задаются плоскостями ГЗ \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 и углом поворота θ

Протокол МД моделирования ГЗ



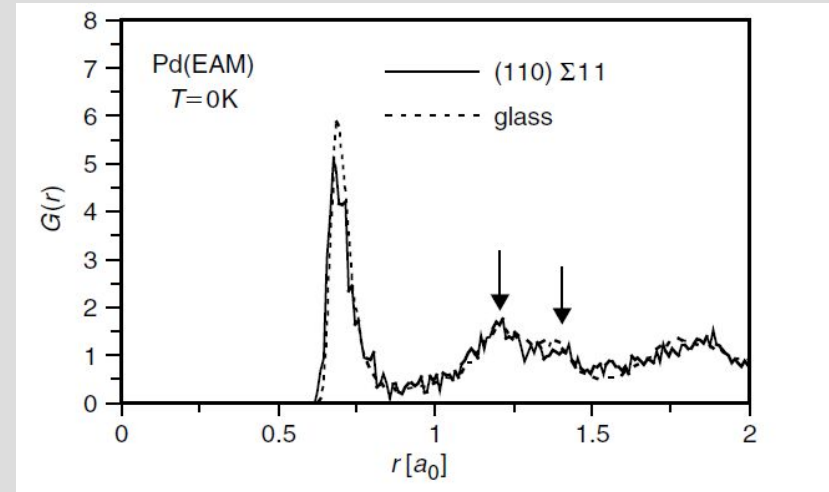
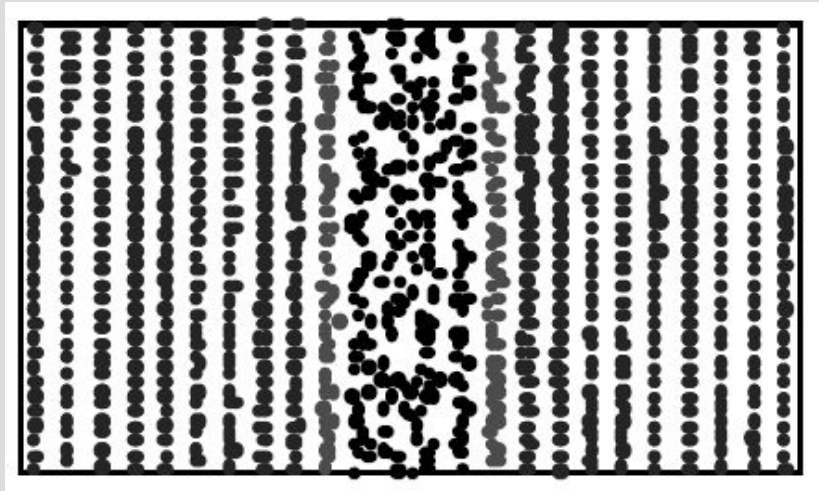
- ◆ Геометрическая исходная структура или формирование границы при кристаллизации двух зерен из расплава
- ◆ *Отжиг при высокой температуре 10^4 шагов*
- ◆ Охлаждение до 0 К (скорость 7.25×10^{12} К/с)

Энергия границ кручения



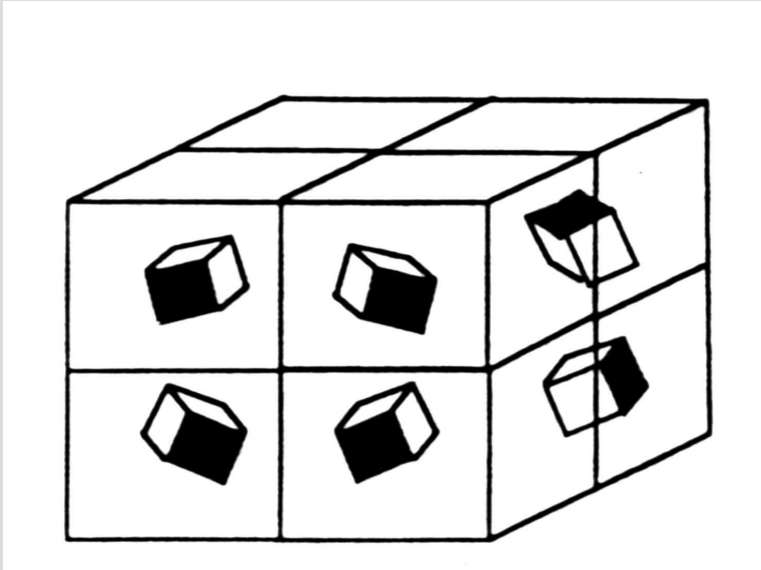
Энергия всех границ кручения данной плоскости примерно одинакова. Границам наклона соответствует минимум энергии

Структура границ кручения Σ^3 бикристаллах - кремний



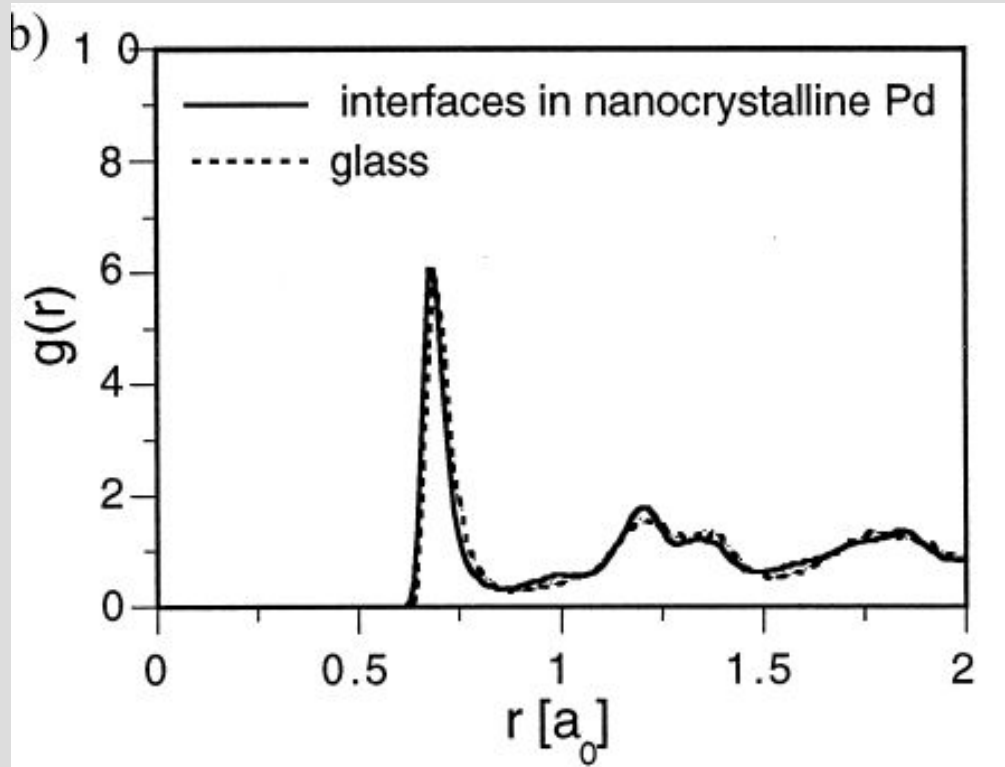
Аморфная структура границы кручения (100) $\theta=43.6^\circ$ в Si.
Сопоставление РФР границы зерен с РФР аморфного Si

Моделирование нанокристаллов



- **Исходная конфигурация: кристаллические зародыши в расплаве**
- **Кристаллизация при $T=800$ К 30000 шагов МД**
- **Охлаждение до $T=0$ К за 20000 шагов МД**
- **Отжиг при $T=600$ К 30000 шагов**
- **Охлаждение до $T=0$ К**

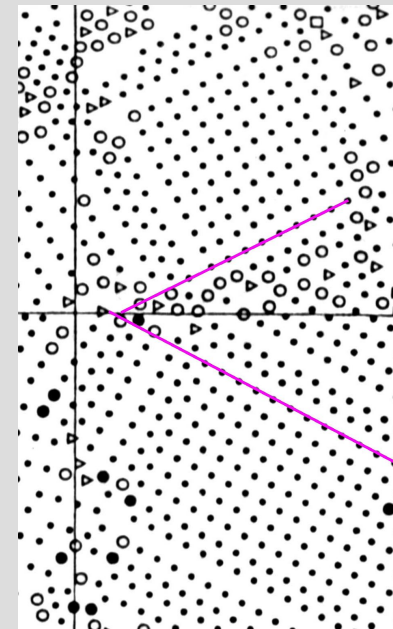
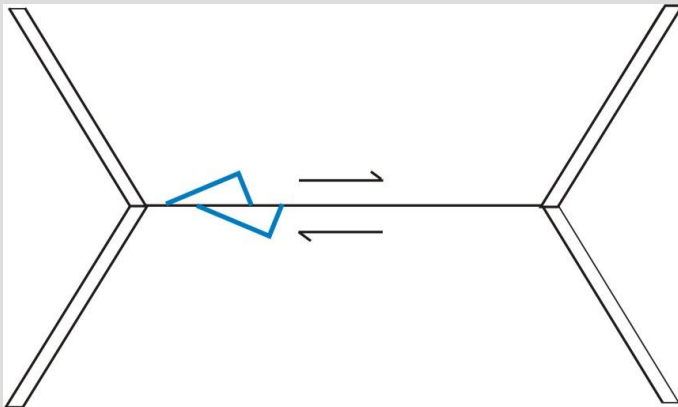
РФР границ общего типа в 25 нанокристаллическом Pd



Вывод: высокоэнергетичные ГЗ общего типа имеют одинаковую, аморфную структуру в бикристаллах и нанокристаллах

Границы специальной геометрии в нанокристаллах

Граница наклона (310)



Невозможность оптимизации жесткого смещения ГЗ специальной геометрии, вызванная геометрическими ограничениями, налагаемыми окружающими зернами, приводит также к высокоэнергетической, неупорядоченной структуре таких границ в нанокристаллах, хотя в бикристаллах они имеют упорядоченную структуру



Структура границ кручения в Si: новые результаты

- ◆ S. von Alftan, P.D. Haynes, K. Kaski, A.P. Sutton, PRL. 2006.96.0555505
- ◆ S. von Alftan, K. Kaski, A.P. Sutton, PRB. 2007. 74, 134101.
- ◆ S. von Alftan, K. Kaski, A.P. Sutton, PRB. 2007. 76, 245317 2007

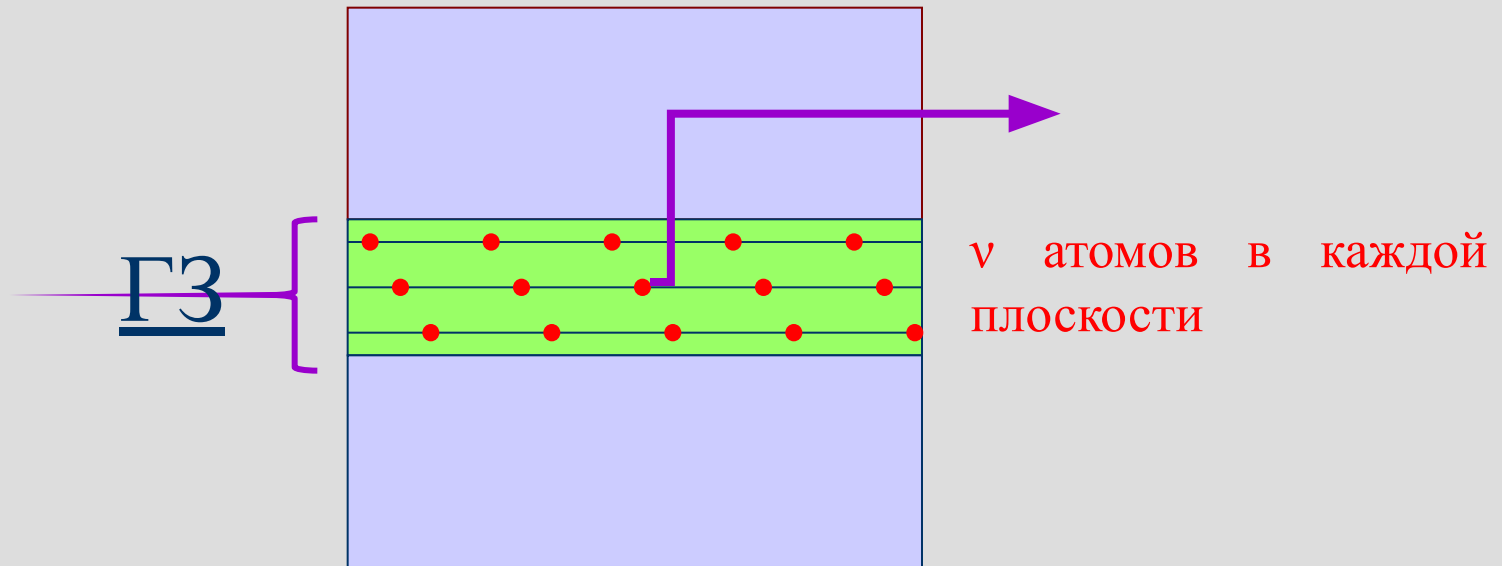
Рассматриваемые границы

- ◆ Плоскость (001)
- ◆ Границы $\Sigma 25/16^\circ$, $\Sigma 13/23^\circ$, $\Sigma 17/28^\circ$,
 $\Sigma 5/37^\circ$, $\Sigma 29/40^\circ$



Новый метод МД моделирования ГЗ.

1. Удаление атомов в исходной структуре



Основное состояние ГЗ может не содержать количество атомов, кратное v . При МД релаксации установление правильного количества атомов будет происходить диффузионно (созданием и миграцией в зерно межузельного атома.

Идея: помочь МД удалением атомов по одному из области ГЗ

Реализация: Множество исходных структур с $\Delta N=1,2,\dots,v; v+1,\dots,2v-1$.

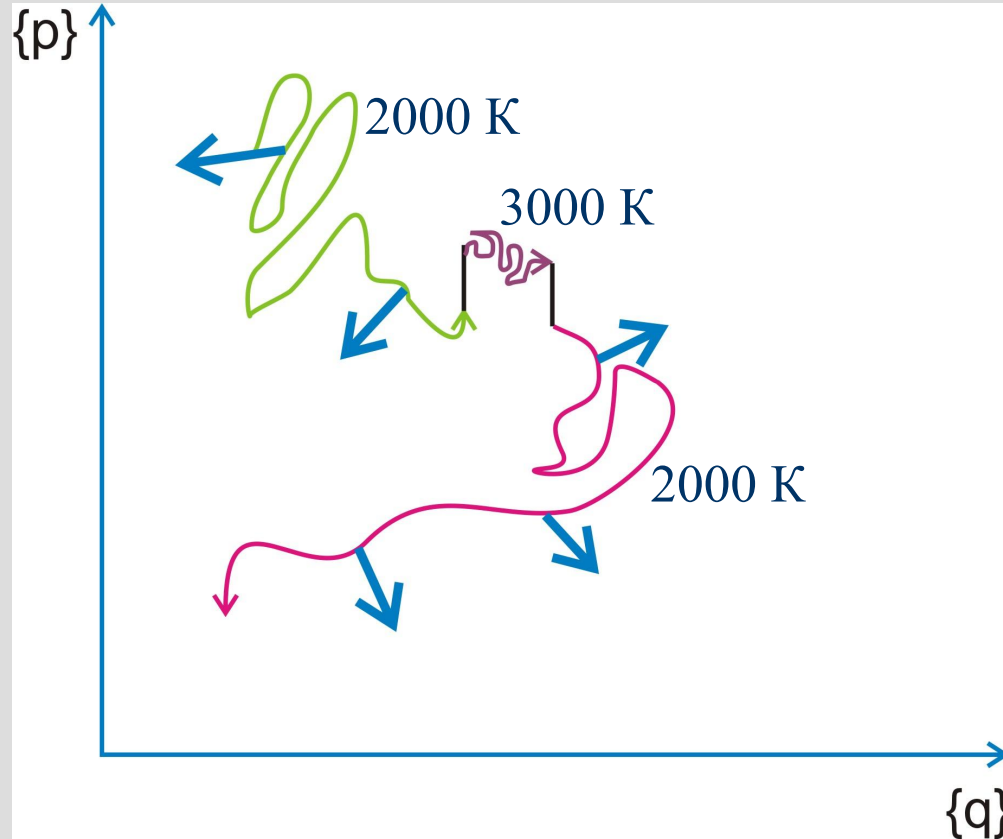
$\Delta N=1,2,\dots,v$ удаление целой плоскости. Ранее исследовались случаи $\Delta N=0$ и v

Новый метод МД моделирования ГЗ.

2. Протокол релаксации

- ◆ МД 1000 пс области ГЗ толщиной 6 Å при $T=3000$ К (плавление)
- ◆ МД 60 нс всей системы при $T=2000$ К («прогулка» по фазовому пространству системы) с эпизодическими повышениями температуры на 1000 К
- ◆ При этом: определяются средние положения атомов в промежутке 300 пс; если не появляется новая структура за 0.5 нс, т-ра повышается на 1000 К
- ◆ Через каждые 100 пс записываются структуры, которые были стабильны на протяжении 40 пс
- ◆ Эти структуры релаксируются при $T=0$ К

Схема эволюции системы в фазовом пространстве



Стрелки показывают сохранение структур для минимизации энергии

Параметр порядка ГЗ

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}),$$

$N_b(i)$ -число соседей атома i

$Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ -сферические функции

$$q(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} \vec{q}_6(i) \cdot \vec{q}_6^*(j).$$

$q(i)=1$: кристалл

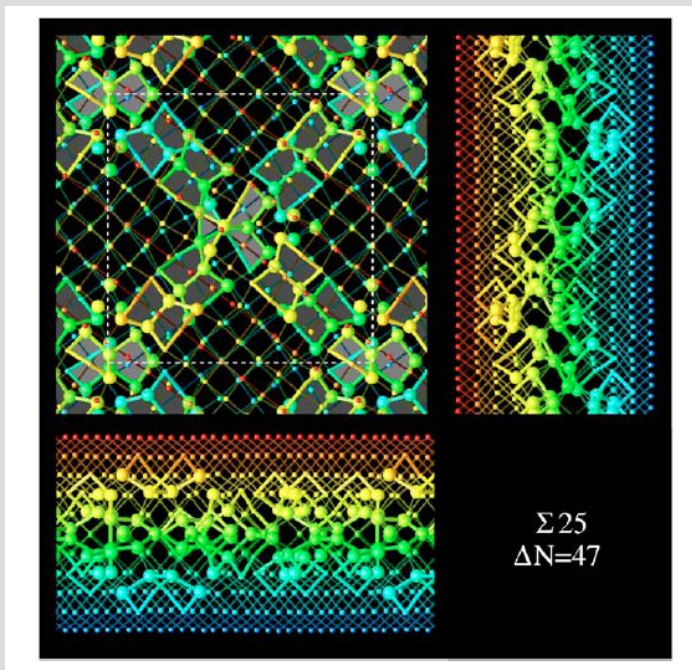
$q(i)=0$: полный беспорядок

Bond orientational order parameter: P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **75**, 2714 1995.

Наблюдаемые структуры ГЗ



ИПЧМ
Р А Н



ΔN	E	σ_b	σ_θ	2,3,5,6
0	893	2.1	10.6	0,1,1,0
25	1205	3.1	12.6	0,0,8,0
47	836	1.5	9.4	0,0,0,0

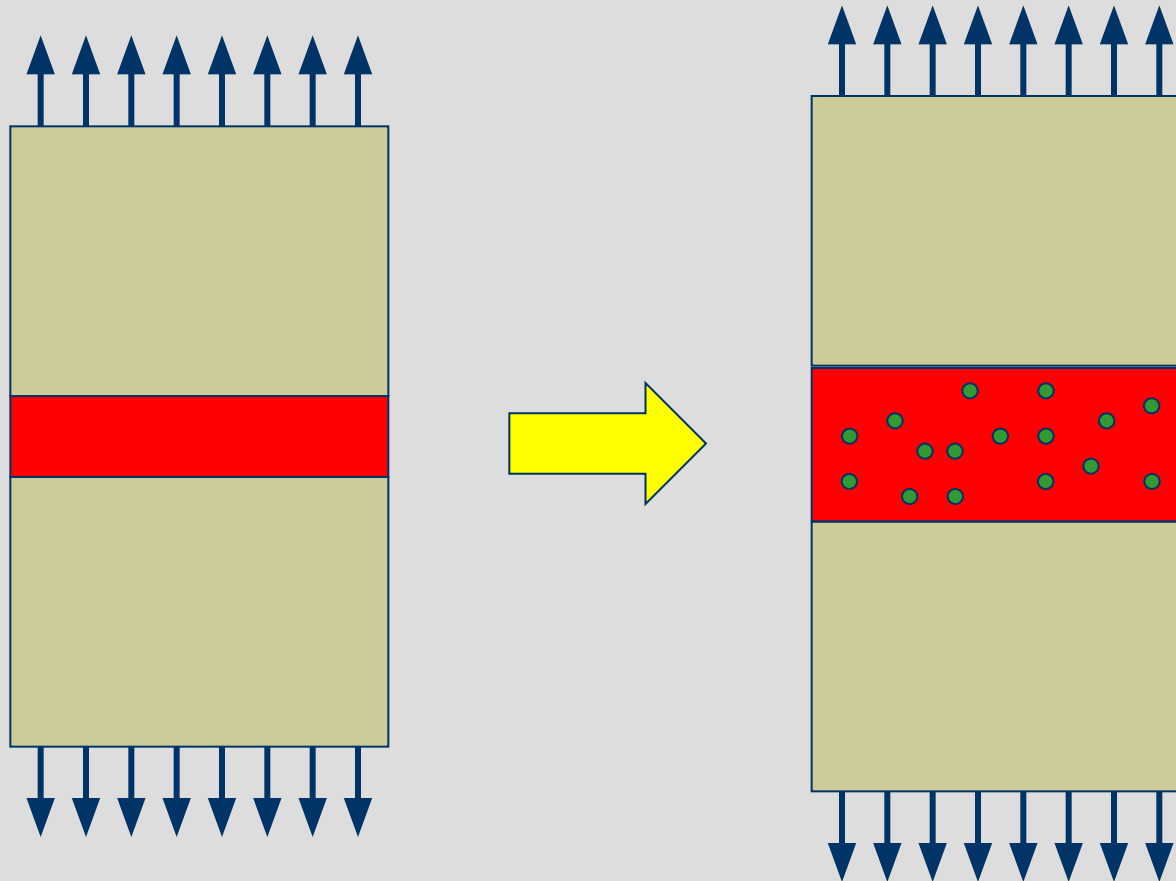
$\Delta N=47$ – структура с минимальной энергией, минимальным разбросом межатомных расстояний σ_b , углов σ_θ , с точечной симметрией $p2$. Отсутствуют координационные дефекты. Видна сетка винтовых ЗГД, между ними – участки идеальной решетки.

Другие ΔN – высокие энергии, отсутствие симметрии, большой разброс межатомных расстояний, углов, координационные дефекты

Выводы из моделирования³⁴ равновесных ГЗ

- ◆ Атомная структура ГЗ даже общего типа в основном (равновесном) состоянии может быть упорядоченной;
- ◆ Для определения этих состояний необходима специальная процедура моделирования, обеспечивающая нахождение локальных минимумов, близких по энергии к глобальному (быть уверенным, что достигнут глобальный минимум, нельзя)

Влияние на структуру ГЗ напряжений ?

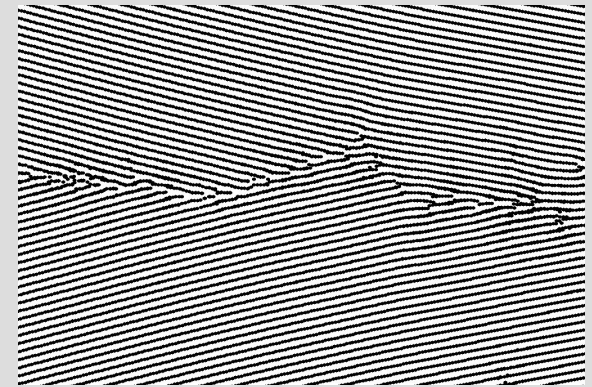
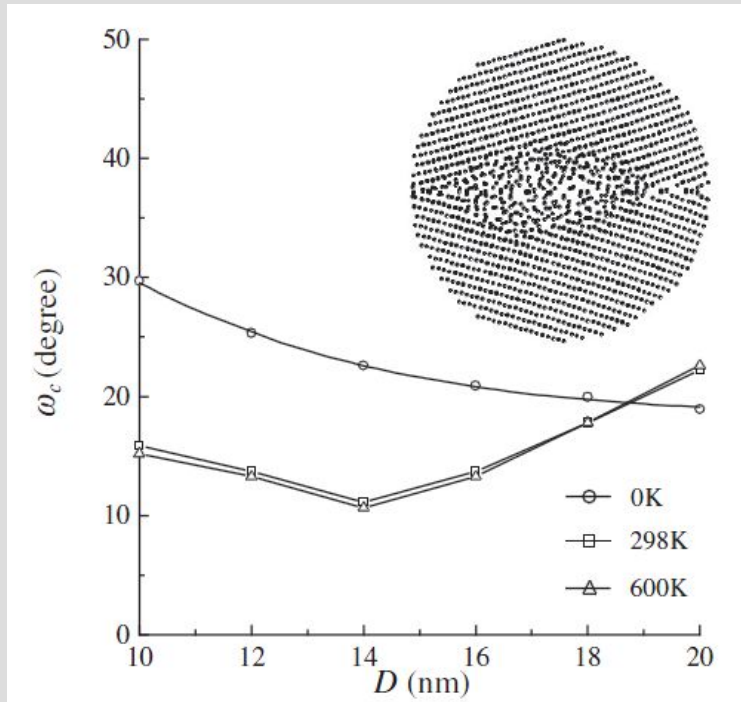


Увеличение ширины ГЗ, разупорядочение за счет снятия упругих напряжений?

Структурные изменения в поле напряжений дефектов

Аморфизация ядра дисклинации в границе наклона [1 -1 0 0] в Ti

Ядро дисклинации в границе наклона [123] в Ni



Zhou K., Nazarov A.A., Wu M.S. Phys. Rev. Lett. 2007. 98. 035501

Искандаров А.М., Назаров А.А. Деформация и разрушение материалов. 2008. №7.С.2

Поглощение дислокаций границами зерен³⁷

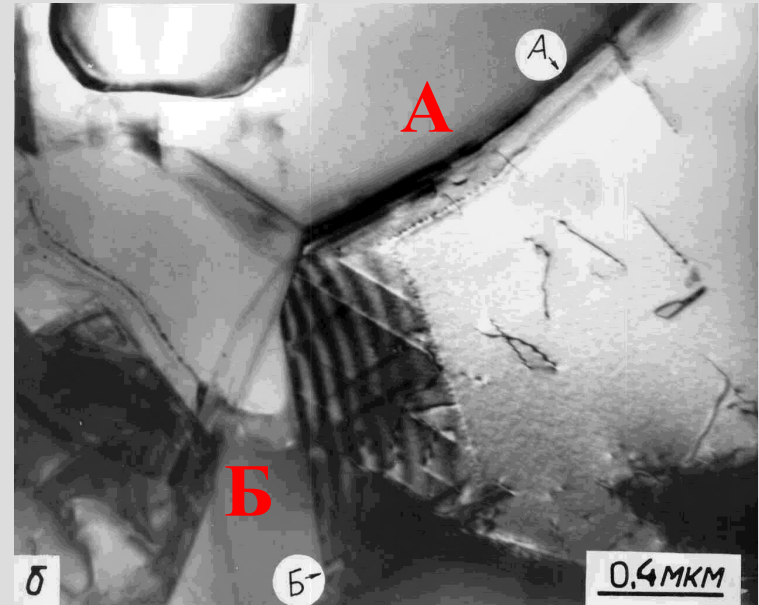
(размытие дифракционного контраста ЗГРД, spreading)

Аустенитная сталь

ДО ОТЖИГА

после *in situ* отжига

(Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов, с.71)



А- произвольная граница, Б- специальная граница

Модели размытия дислокаций в ГЗ

1. Модель непрерывной делокализации (Лойковский, Грабски, 1981)
2. Модель диссоциации (Йоханнессон, Тёлен, 1972; Кайбышев, Валиев, Герцман, 1983)
3. Модель встраивания в сетки структурных ЗГД (Назаров, Романов, Валиев, 1990)

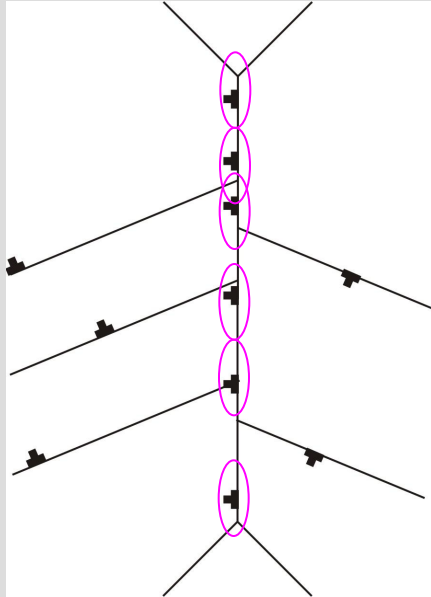


Время размытия [A.A. Nazarov, *Interface Sci.* **8**, 71 (2000)]:

$$t_{spr} \approx 0,03 \frac{kTS^3}{\delta D_b G V_a}$$

$S=50 \dots 100$ нм, δ - ширина ГЗ, D_b - коэффициент зернограничной самодиффузии, G - модуль сдвига, V_a - атомный объем

Неравновесное состояние ГЗ при³⁹ сверхпластичности



1. Жидкоподобное состояние ГЗ
(В.Н. Перевезенцев, 1980-е гг.)
2. Увеличенный свободный объем ГЗ
(В.Н. Перевезенцев, 2000-е гг.)

$$D_b = D_b^0 \exp\left(\frac{K_b \Delta v_b}{2kT}\right)$$

Генерация и делокализация неравновесных вакансий в процессе поглощения решеточных дислокаций приводит к увеличению свободного объема ГЗ и повышению коэффициента зернограничной диффузии

В.Н. Перевезенцев. ФММ.2002.93.№3.с.1

- ◆ МД моделирование не всесильно. Даже при нынешних возможностях компьютеров необходимо быть осторожным в интерпретации результатов.
- ◆ Нужно всегда опираться на знание природы исследуемых явлений и структур при построении исходных структур для моделирования и анализе данных, не полагаясь только на возможности самого моделирования.
- ◆ Практические на исследованы методами моделирования атомная структура ГЗ в полях внешних и внутренних напряжений, в неравновесном состоянии в процессе высокотемпературной деформации.