

На правах рукописи

Попова Людмила Анатольевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНЫХ МЕХАНИЗМОВ
СТРУКТУРНЫХ И СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В СПЛАВЕ CuAu I**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Барнаул – 2008

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете
им. И.И. Ползунова и Сибирском физико-техническом институте
им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Старостенков Михаил Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Демьянов Борис Федорович
кандидат физико-математических наук,
доцент Рудер Давыд Давыдович

Ведущая организация: Сибирский государственный индустриальный
университет

Защита состоится «25» декабря 2008 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан « » ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Романенко В.В.

- ОМА-11. – Ростов-на-Дону, п. Лоо, 10-15 сентября 2008 г.: Труды симпозиума. Том II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. С.182-185.
12. Мясниченко В.С., Попова Л.А., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Исследование энергетических и структурных характеристик сплавов системы Cu-Au. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008, №3. С.28-32.
 13. Дудник Е.А., Мясниченко В.С., Попова Л.А., Старостенков М.Д. Исследование структурно-фазового равновесия в двухкомпонентных системах. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008, №3. С. 84-89.
 14. Попова Л.А., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Анизотропия локальных смещений атомов вблизи точечных дефектов в упорядоченных сплавах сверхструктуры L1₀. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008, №3. С. 94-98.
 15. Попова Л.А., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Термоактивируемые структурные превращения в анизотропном бинарном сплаве состава АВ сверхструктуры L1₀. // Труды Рубцовского индустриального института: Выпуск 16: Естественные науки. – Рубцовск, 2007. С. 31-40.
 16. Попова Л.А. Исследование процесса фазового перехода порядок-беспорядок в модельном сплаве CuAu, содержащем антифазные границы // Проблемы социального и научно-технического развития в современном мире: Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых 19-20 апреля 2007г. Ч. I. – Рубцовский индустриальный институт. – Рубцовск, 2007. С.18-20.
 17. Дудник Е.А., Попова Л.А. Моделирование трансформации атомной структуры в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах под влиянием температуры и деформации. // В сб.тезисов докладов III Российской научно-технической конференции. – Екатеринбург, 2007. С.66.
 18. Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Попова Л.А. Исследование кинетики сегрегаций низкоразмерных структурных особенностей вблизи антифазных границ в упорядочивающихся бинарных сплавах // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007». 13-16 марта 2007г., Новосибирск. Сборник тезисов. – Новосибирск, 2007. С. 454.
 19. Чаплыгина А.А., Попова Л.А. Моделирование структурных превращений в сплавах нестехиометрического состава. // Проблемы социального и научно-технического развития в современном мире: Материалы X всероссийской научно-технической конференции 17-18 апреля 2008г. Ч. I. Рубцовск. – Рубцовский индустриальный институт, 2007. С.51-53.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Попова Л.А. Влияние деформации и температуры нагрева на изменение порядка в интерметаллиде Ni_3Al // Деформация и разрушение материалов, 2008, №2. С. 13-16.
2. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Попова Л.А. Термоактивируемые перестройки структуры бинарного сплава Cu_3Au при отклонении от стехиометрического состава // Изв. вузов. Физика, 2008, № 10. С.53-62.
3. Starostenkov M., Dudnik E., Popova L. and Chernykh E. Planar defects and their role in physics-mechanical properties of ordered alloys and intermetallics. – Materials Science Forum Vols. 567-568 (2007). P. 117-121.
4. Попова Л.А., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. Моделирование процесса разупорядочения в сплавах состава АВ с тетрагональной кристаллической решеткой (статика I). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. – 22 июля 2008г. № 2008613466.
5. Дудник Е.А., Попова Л.А., Старостенков М.Д. Исследование влияния концентрации вакансий на процесс разупорядочения в сплавах сверхструктуры $L1_0$ // Краевые задачи и математическое моделирование: Материалы 8-й Всероссийской научной конференции. – Новокузнецк: РИО НФИ КемГУ. – Новокузнецк, 2006. С. 32-37.
6. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Попова Л.А. Особенности процесса разупорядочения в сплаве $CuAu$ I. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006, №3. С.87-93.
7. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Попова Л.А. Сравнительный анализ процесса разупорядочения в сверхструктурах $L1_0$ и $L1_2$ // XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г.: сборник материалов. Ч. I. – СПб., 2007. С.89-92.
8. Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Попова Л.А., Хорошилов Д.Е. Исследование термоактивированных превращений доменной структуры в бинарных сплавах // Наноматериалы технического и медицинского назначения (III Международная школа «Физическое материаловедение»): Сборник материалов / под ред. А.А. Викарчука. Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань, 24-28 сентября. 2007г. – Тольятти: ТГУ, 2007. С. 278-280.
9. М.Д. Старостенков, Е.А. Дудник, Л.А. Попова Исследование процесса разупорядочения в сплавах $CuAu$ и Cu_3Au . // 10-ый Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах». – ОМА-10. – Ростов-на-Дону, п. Лоо, 19-24 сентября 2007 г.: Труды симпозиума. Ч. II. – Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. С. 150-153.
10. Попова Л. А., Дудник Е. А., Старостенков М. Д. Исследование термоактивируемой структурной трансформации бинарного сплава $CuAu$. // XLVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Н. Новгород, 1-5 июля 2008 г.: материалы конференции. Ч. 1. – Н. Новгород, 2008. С. 45-47.
11. Старостенков М.Д., Дудник Е.А., Попова Л.А. Исследование зависимости процесса упорядочения сплава $CuAu$ при отклонении от эквивалентного состава. // 11-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах». –

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Упорядочивающиеся сплавы и интерметаллиды имеют большое практическое применение в качестве конструкционных материалов, так как обладают целым спектром уникальных физических и физико-механических свойств, таких как прочность, жаропрочность, магнитные свойства.

Среди многообразия сверхструктур, в которые упорядочиваются сплавы, выделяется низкоразмерная, тетрагональная сверхструктура $L1_0$. Состав сплавов эквивалентный, упаковка в упорядоченном состоянии представляется чередующейся последовательностью плоскостей $\{001\}$ ГЦТ решетки, заполняемых атомами компонент А или В. Как правило, эффективные атомные размеры компонент А и В отличаются, поэтому такие системы характеризуются степенью тетрагональности по параметрам решетки c/a , отличной от единицы.

Большинство таких сплавов в разупорядоченном состоянии представляет регулярный твердый раствор с упаковкой атомов, соответствующей ГЦК решетке. Упорядочение реализуется при определенной температуре переходом системы из ГЦК упаковки в ГЦТ упаковку в состоянии, близком к полному порядку. В ряде случаев переход осуществляется через упорядоченную орторомбическую кристаллическую структуру, в которой выделяется особый тип планарных дефектов – c -домены.

Очевидно, что анизотропия в упаковке атомами в различных направлениях, связанная с наличием тетрагональности в сплавах сверхструктуры $L1_0$, должна оказывать влияние на процессы фазового перехода типа порядок-беспорядок.

Как правило, процессы фазового перехода типа порядок-беспорядок протекают в течение длительного времени, кроме того, они регулируются механизмами, развиваемыми на атомном уровне. Поэтому одним из путей решения данной проблемы является применение компьютерного моделирования.

В физике конденсированного состояния используются три метода исследования: теория, реальный эксперимент и компьютерное моделирование, которые развиваются согласованно, дополняя друг друга новыми данными. Компьютерная модель может служить, как средством апробации теоретических представлений, так и наоборот, объяснять или прогнозировать явления, ранее не освещенные теорией и экспериментом в полной мере.

В настоящей работе метод молекулярной динамики применен к исследованию локальной атомной конфигурации вблизи точечных дефектов и их комплексов в упорядоченном сплаве $CuAu$ I, к выявлению анизотропии локальной структуры и энергетических соотношений, характеризующих возможность образования дефекта. Методом Монте-Карло исследуются особенности фазовых переходов порядок-беспорядок-порядок в сплаве $CuAu$ при термоактивации в зависимости от времени, концентрации вакансий, деформации, и при отклонении состава от стехиометрии.

Знания структурных особенностей материала позволяют определять набор его физических характеристик, оказывать влияние на конструирование новых материалов с заданным набором свойств.

В связи с изложенным, исследование методами компьютерного моделирования атомных механизмов структурных и сверхструктурных превращений в сплаве $CuAu$ I, на наш взгляд, является актуальным.

Сплавы системы медь-золото часто относят к металлургической классике, поэтому в настоящей работе в качестве объекта исследования был взят сплав CuAu I.

Цель работы заключается в исследовании методами компьютерного моделирования влияния фактора анизотропии атомной структуры и упаковки компонент на структурно-энергетические характеристики точечных дефектов и их комплексов в сплаве CuAu I, на особенности фазовых переходов порядок-беспорядок и беспорядок-порядок в сплаве CuAu в зависимости от времени, концентрации вакансий, внешних факторов, таких как температура, деформация всестороннего сжатия-растяжения, и при отклонении состава сплава от стехиометрии

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование особенностей и анизотропии локальных смещений атомов вблизи различных типов точечных дефектов и их комплексов в сплаве тетрагональной симметрии по сравнению с ГЦК металлами и сплавами сверхструктуры $L1_2$ на основе ГЦК решетки на примере сплава CuAu I сверхструктуры $L1_0$.

2. Выявление наиболее стабильных по энергии образования типов точечных дефектов и их комплексов в полностью упорядоченном сплаве CuAu I.

3. Оценка энергии миграции и активации перемещений атомов по вакансионному механизму с целью выявления их роли в диффузии и в структурном и сверхструктурном превращениях в сплаве CuAu I.

4. Исследование влияния температуры, времени, деформации всестороннего сжатия или растяжения и концентрации вакансий на сверхструктурные превращения и особенности изменений структурно-энергетических характеристик в объеме кристалла и в атомных плоскостях различной ориентации.

5. Исследование особенностей фазовых переходов беспорядок-порядок в сплавах CuAu, имеющих отклонения от стехиометрии; трансформации ГЦК структуры регулярного твердого раствора в ГЦТ решетку со сверхструктурой $L1_0$ и включениями кластеров других фаз.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что методом молекулярной динамики на атомном уровне исследованы локальные атомные конфигурации вблизи точечных дефектов и их комплексов в модельном сплаве CuAu I. Показано, что тетрагональность сплава и различия в упаковках компонентами взаимно перпендикулярных плоскостей $\{100\}$ и $\{001\}$ приводят к значительной анизотропии смещений соседних атомов вблизи точечного дефекта. Степень анизотропии смещений зависит от типа точечного дефекта и его месторасположения. Получен спектр значений энергий образования точечных дефектов. Выявлены энергетически предпочтительные бивакансии, соответствующие паре вакансий в узлах Cu-Cu. Проведены оценки дальнего действия взаимовлияния пар вакансий и пар точечных дефектов замещения, которое связано с анизотропией смещений соседей вблизи точечных дефектов и степени тетрагональности сплава. Показано, что при наличии точечного дефекта внедрения в любой конфигурации в кристаллической решетке в процессе релаксации он переходит в гантельную конфигурацию ориентации $\langle 100 \rangle$, состоящую из пары атомов Cu. В ряде случаев такое превращение сопровождается краудионными смещениями цепочек атомов и образованием точечных дефектов замещения. С помощью метода Монте-Карло показано, что при низких температу-

5. С использованием метода Монте-Карло показано, что структурно-энергетические характеристики сплава CuAu I зависят от температуры и времени термоактивации. Показаны различия в характере изменений ближнего и дальнего порядков, конфигурационной энергии, как в объеме кристалла, так и по плоскостям определенной ориентации при термоактивации сплава.
6. Исследования показали, что при относительно низких температурах (до 400K) диффузия в сплаве CuAu I происходит за счет перемещения атомов Cu по подрешеткам Cu при наличии вакансии. При этом не нарушается порядок сверхструктуры. При повышении температуры до 600K относительная подвижность атомов Au возрастает и приближается с ростом температуры к подвижности атомов Cu. С дальнейшим ростом температуры уменьшается различие в подвижности атомов Cu и Au по плоскостям и направлениям.
7. Установлено, что в цикле нагрев-охлаждение происходит циклическая трансформация кристаллической решетки: ГЦТ→ГЦК→ГЦТ. В конечной конфигурации в структуре сплава образуются антифазные домены двух типов одинаковой ориентации, при этом параметры решетки, степень тетрагональности, энергетические характеристики и параметр ближнего порядка незначительно отличаются от первоначальных.
8. Показано, что нарушение стехиометрического состава сплава CuAu снижает температуру начала фазовых переходов беспорядок-порядок, приводит к понижению степени тетрагональности. В структуре сплава наряду с упорядоченными доменами по типу сверхструктуры $L1_0$, разделенными антифазными границами, имеются области, соответствующие зародышам сверхструктуры $L1_2$, и остатки разупорядоченных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч 1. Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. 280 с.
2. Смитлз К.Дж. Металлы: Справ. – М.: Металлургия, 1980, 447 с.
3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М: Наука, 1976, т. III. С.80-115.
4. Волленбергер Г.И. Точечные дефекты. – В кн.: Физическое металловедение. Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов / Под. ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1987. С. 5-74.
5. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.
6. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
7. Аксенов М.С. Исследование механизмов миграции и агрегатизации точечных дефектов в ГЦК металлах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. - Барнаул, 2006. 179 с.

Сплав эквиатомного состава при упорядочении приобрел большую степень тетрагональности по сравнению со сплавами, имеющими отклонения от стехиометрии (рис.9). Меньшая степень тетрагональности наблюдалась в сплаве, в составе которого процентное соотношение атомов Cu было меньше, чем атомов Au.

В фазовых составах сплавов, имеющих отклонения от стехиометрии, в результате упорядочения были обнаружены антифазные домены, соответствующие сверхструктуре $L1_0$, одинаковой ориентации и зародыши фаз, соответствующих сверхструктуре $L1_2$.

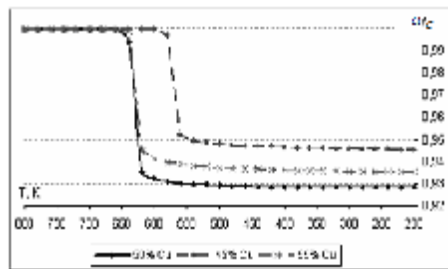


Рис.9. Изменение степени тетрагональности сплава

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана анизотропия локальных смещений атомов вблизи точечных дефектов (вакансий, ТДЗ, межузельных атомов) в сплаве CuAu I. Амплитуды локальных смещений атомов усреднено распределяются по типам точечных дефектов в пропорциях 1:2:10 для последовательности ТДЗ-вакансия-межузельный атом. Анизотропия смещений приводит к локальному нарушению симметрии системы.
2. По рассчитанным значениям энергий образования дефектов в сплаве CuAu I оказываются предпочтительными вакансии в узле Au, ТДЗ, когда узел Au замещается атомом Cu, межузельный атом Cu, гантельная пара Cu-Cu с осью $\langle 100 \rangle$, расположенная на моноатомной плоскости Cu. При объединении точечных дефектов энергетически выгодными являются пары вакансий Cu-Cu, пары ТДЗ, образованные атомами Cu и Au.
3. Исследования потенциальных барьеров миграции показали, что при миграции атома Cu в вакантный узел Au энергия кристалла понижается на величину 0,396эВ. Тогда как перемещение атома Au в противоположном направлении вызывает повышение энергии примерно на такую же величину. Предпочтительной является миграция по вакансионному механизму атомов Cu по сравнению с миграцией атомов Au.
4. При исследовании межузельных атомов с использованием разных моделей установлено, что атомы, внедренные в октаэдрические междоузлия, и различные типы гантельные конфигурации трансформируются в гантель Cu-Cu с осью $\langle 100 \rangle$ на моноатомной плоскости Cu, которая является единственной устойчивой гантелью в сплаве CuAu I. Такая трансформация в зависимости от первоначального положения и атомного состава (при наличии атомов Au в гантельных парах) может сопровождаться краудионными смещениями атомов и образованием ТДЗ.

рах диффузия может осуществляться по вакансионному механизму без нарушения порядка путем перемещения атомов Cu по вакантным узлам Cu. Показано влияние концентрации вакансий и деформации всестороннего растяжения или сжатия на процессы фазовых переходов порядок-беспорядок. Показано изменение фазового состава в материале при термоциклировании.

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы теоретиками и практиками для развития теории диффузии, при исследовании фазовых превращений порядок-беспорядок в сплавах тетрагональной симметрии в объемных материалах, в низкоразмерных системах (в тонких пленках и наноструктурах). Полученные многообразные картины локальных смещений атомов вблизи точечных дефектов демонстрируют анизотропию возможных перемещений атомов в процессах миграции. Приведены атомные механизмы, определяющие миграцию атомов на низкотемпературной стадии, когда не происходят нарушения структурного и сверхструктурного порядков, а также механизмы, приводящие к нарушению структурного и сверхструктурного порядков в высокотемпературной области, когда сплав CuAu I сверхструктуры $L1_0$ на основе ГЦТ решетки переходит в регулярный твердый раствор с ГЦК решеткой. Полученные в настоящей работе результаты могут найти практическое применение при решении проблем использования материалов со сверхструктурой $L1_0$ в качестве конструкционных материалов, а также в случае наноструктур – материалов с определенными важными свойствами. Результаты компьютерного моделирования могут быть использованы в качестве демонстрационного материала для студентов материаловедческих специальностей, на их базе возможно создание работ для лабораторного практикума.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Особенности локальных смещений атомов в сплаве CuAu I вблизи различных точечных дефектов и их комплексов связаны с типом точечного дефекта, степенью тетрагональности сплава, жесткостью межатомных взаимодействий и фактором размерного несоответствия атомов компонент.
2. По энергиям образования и миграции при относительно низких температурах предпочтительна миграция атомов Cu и движения краудионных пар Cu-Cu вдоль моноатомных плоскостей, упакованных атомами Cu; при этом диффузия не вызывает нарушения структурного и сверхструктурного порядка. Вблизи температуры фазового перехода порядок-беспорядок в процесс миграции включаются и атомы Au. При этом происходит нарушение ближнего и дальнего порядков в сверхструктуре, а затем и изменение структурного порядка ГЦТ→ГЦК.
3. С использованием метода Монте-Карло показано влияние изменения концентрации вакансий, деформации, отклонения от стехиометрии, термоциклирования на особенности фазовых переходов порядок-беспорядок и беспорядок-порядок в сплаве CuAu I.

Работа проводилась в рамках выполнения: грантов РФФИ №05-08-50241 и №07-08-12152; тематических планов НИР АлтГТУ, проводимых по заданию Федерального агентства по образованию РФ – №1.1.05.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих международных и российских научных конференциях:

8-й Всероссийская научная конференция «Краевые задачи и математическое моделирование», Новокузнецк (2006); IX Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (2006); XVII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 90-летию со дня рождения профессора А.Н.Орлова, Санкт-Петербург (2007); II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007», IV Российско-Белорусский международный семинар «Наноструктурные материалы-2007», Новосибирск (2007); III Международная школа-конференция «Физическое материаловедение» «Наноматериалы технического и медицинского назначения», Тольятти (2007); X Междисциплинарный, международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», Ростов н/Д (2007); Всероссийская научно-техническая конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы социального и научно-технического развития в современном мире», Рубцовск (2007); 5th International Conference on “Materials Structure and Micromechanics of Fracture”, Brno, Czech Republic (2007); XLVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Нижний Новгород (2008); 11-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», Ростов н/Д (2008); X Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (2008); X всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы социального и научно-технического развития в современном мире», Рубцовск (2008).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 16 статьях в центральных и зарубежных изданиях, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК, в одном авторском свидетельстве и в 2 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 196 наименований. Работа изложена на 216 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 95 рисунков.

Работа над четвертой главой диссертации выполнялась под руководством к.ф.-м.н., докторанта Дудник Е.А.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

В первой главе диссертации проводится обзор теоретических и экспериментальных данных о дефектах кристаллической решетки и их влиянии на свойства материала, о структурных особенностях сплавов, в упорядоченном состоянии соответствующих сверхструктуре $L1_0$, методы их исследования и области применения в качестве конструкционных материалов. Подробно представлены экспериментальные результаты исследований сплавов системы Cu–Au, в том числе особенностей

при температуре ниже 700К кристаллическая решетка вновь становилась тетрагональной. На рис.7 приведены графики изменений конфигурационной энергии и параметра ближнего порядка на первой сфере в сплаве CuAu при термоциклировании.

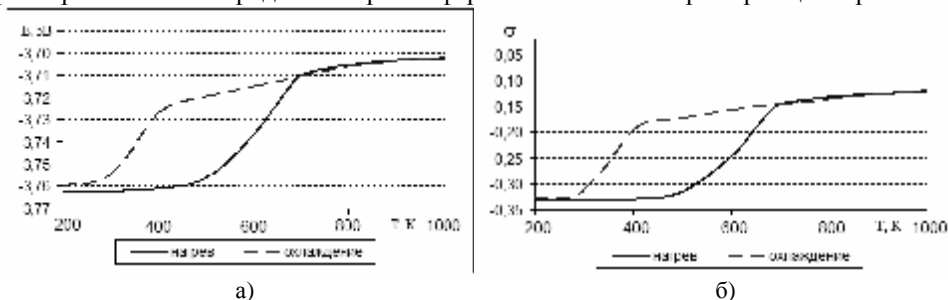


Рис.7. Петли гистерезиса в изменении конфигурационной энергии (а) и параметра ближнего порядка на первой сфере (б) в сплаве CuAu при термоциклировании

Существенные различия в структурно-энергетических характеристиках сплава при фазовых переходах порядок-беспорядок и беспорядок-порядок наблюдались в температурном диапазоне от 300К до 700К (рис.7). Первоначально расчетный блок имел монокристаллическую структуру. После завершения эксперимента структурный состав сплава изменился: образовались два типа антифазных доменов одинаковой ориентации.

В следующей серии экспериментов проводились исследования особенностей фазового перехода беспорядок-порядок в сплаве CuAu эквимолярного состава и в сплавах, имеющих отклонения от стехиометрии. В стартовой конфигурации атомы были распределены случайным образом по объему кристалла при условии сохранения концентрации компонент. Эксперименты проводились при понижении температуры от 800К до 200К с шагом 20К. В расчетный блок вводилась одна вакансия. При каждой температуре было проведено $2,4 \cdot 10^7$ итераций, пересчет параметров решетки выполнялся через каждые $2 \cdot 10^6$ итераций.

В результате получены зависимости структурно-энергетических характеристик сплава и степени его тетрагональности от температуры, изменения фазового состава сплава, определены температурные интервалы образования различных фаз.

Получено, что в сплаве CuAu стехиометрического состава изменения параметров решетки начинались при температуре ниже 660К, резкие их изменения наблюдались при температуре 620К, затем значения параметров решетки стабилизировались (рис.8). Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

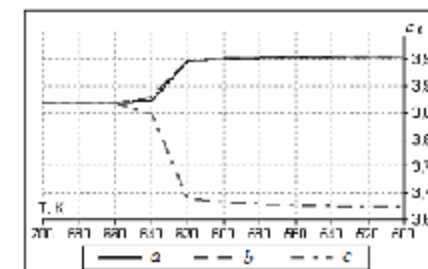


Рис.8. Зависимость параметров решетки сплава CuAu эквимолярного состава от температуры

соответствовали миграции атомов Cu по подрешеткам Cu. При этом интенсивность скачков в моноатомных плоскостях оказалась в два раза больше, чем в биатомных плоскостях, а максимальные длины траекторий перемещения вакансии внутри плоскостей различной ориентации различались почти в 5 раз. С ростом температуры снизился уровень анизотропии перемещений атомов Au и Cu по различным типам плоскостей. При температуре 1000К активность атомов Au возросла, а атомов Cu – снизилась, соотношение интенсивности скачков атомов разного сорта стало менее выраженным.

Было определено влияние деформации всестороннего сжатия-растяжения на изменения структурно-энергетических характеристик сплава при фазовом переходе порядок-беспорядок. Деформация задавалась путем изменения параметров решетки. Получено, что при деформации всестороннего сжатия структурные изменения в сплаве начинаются при более высокой температуре по сравнению с недеформированным кристаллом, а при деформации растяжения, наоборот, фазовый переход порядок-беспорядок происходит при более низкой температуре кристалла.

С целью выявления влияния концентрации вакансии на температуру и время активации фазового перехода порядок-беспорядок в расчетный блок упорядоченного сплава CuAu I случайным образом вводились 1-2-4-6 вакансий при условии сохранения стехиометрии, таким образом, концентрация вакансий изменялась от $5,36 \cdot 10^{-6}$ до $3,21 \cdot 10^{-5}$. Установлено, что при повышении концентрации вакансий скорость изменения структурно-энергетических характеристик увеличивается. В качестве примера приведен график зависимости параметра дальнего порядка от температуры при разной концентрации вакансий в сплаве CuAu (рис.6).

В сплаве с меньшей концентрацией вакансий ($5,36 \cdot 10^{-6}$) дальний порядок сохранялся при более высокой температуре (около 850К) по сравнению со сплавом, имеющим большую концентрацию вакансий ($3,21 \cdot 10^{-5}$).

В серии экспериментов по термоциклированию определялись изменения параметров решетки, степени тетрагональности и структурно-энергетических характеристик сплава CuAu эквивалентного состава в цикле нагрев-охлаждение. Стартовый блок кристалла представлял собой идеальную кристаллическую решетку, соответствующую сверхструктуре $L1_0$. В расчетном блоке кристалла концентрация вакансий составляла $3,21 \cdot 10^{-5}$. При каждой температуре проведено $5 \cdot 10^6$ итераций. Ступенчатый нагрев сплава выполнялся при температурах от 200К до 1000К, затем выполнялось ступенчатое охлаждение сплава до $T=200$ К. Шаг изменения температуры $\Delta T=100$ К.

Результаты, полученные при термоциклировании сплава CuAu I, показывают, что при нагреве сплава до температуры порядка 700К кристаллическая решетка из тетрагональной перестраивалась в кубическую. В процессе охлаждения, наоборот,

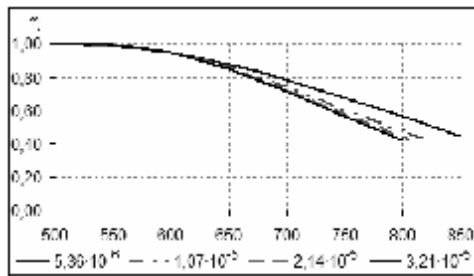


Рис.6. Зависимость параметра дальнего порядка от температуры при изменении концентрации вакансий в сплаве CuAu и числе итераций, равном $5 \cdot 10^6$

протекания в них процессов фазовых переходов типа порядок-беспорядок. В этой главе приводится классификация методов компьютерного моделирования, применяемых в физике конденсированного состояния на микроуровне. В конце первой главы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены описания потенциалов межатомного взаимодействия и моделей компьютерных экспериментов, используемых в диссертационной работе, изложена методика определения параметров потенциалов Морзе, используемая для нахождения параметров, характеризующих межатомные взаимодействия компонент, и примененная к конкретному сплаву Cu_3Au сверхструктуры $L1_2$. С целью решения задач, поставленных в диссертационной работе, найденные потенциалы были апробированы на построении диаграмм существования упорядоченных фаз в интервале концентрации компонент от 0% до 100%.

Соотношение между температурами областей существования упорядоченных фаз удовлетворительно коррелирует с экспериментальными данными. На диаграмме состояния выделены двухфазные области. Рассчитанные параметры решетки всех упорядоченных фаз, в том числе и тетрагональной, также неплохо согласуются с экспериментом.

В конце главы приводится методика расчета исследуемых параметров и описание визуализаторов, применяемых при анализе результатов компьютерных экспериментов.

В третьей главе диссертации приводятся результаты, полученные в ходе исследования изменений структурно-энергетических состояний точечных дефектов и их комплексов с использованием метода молекулярной динамики.

Эксперимент выполнялся по следующей схеме. В центр расчетного блока идеального кристалла вводился точечный дефект определенного типа или комплекс дефектов, затем кристалл разогревался до температуры 10 К и в течение 10 Пс компьютерного времени выдерживался в динамике при заданной температуре, после чего выполнялась процедура охлаждения сплава до 0 К. Фиксировалось конечное значение потенциальной энергии кристалла с дефектом, и сохранялись картины релаксационных смещений атомов вблизи данного дефекта. Так как в сверхструктуре $L1_0$ в направлении $\langle 100 \rangle$ располагается последовательность биатомных плоскостей, а в направлении $\langle 001 \rangle$ чередуются моноатомные плоскости, состоящие из атомов Cu или Au, картины смещений атомов приводятся в проекциях на данные наборы плоскостей.

Структурные особенности сплава CuAu I должны оказывать влияние на структурные характеристики присутствующих в нем точечных дефектов и их комплексов.

В данной главе рассмотрены следующие типы точечных дефектов: вакансия, точечный дефект замещения (ТДЗ), межузельный атом, в различных конфигурациях, и их комплексы (бивакансия, пара вакансий, пара ТДЗ).

Общей особенностью смещений атомов вблизи точечного дефекта, является тот факт, что в плоскостях семейства $\{001\}$ наблюдается симметрия смещений атомов относительно данного дефекта, а в биатомных плоскостях $\{100\}$ явно выражена анизотропия смещения атомов по сравнению с моноатомными плоскостями.

Образование вакансий приводит к изменению локального объема кристалла за счет перемещения на поверхность атома, удаленного из узла. Вокруг вакантного

узла происходит релаксационное смещение атомов, которое может быть представлено наличием областей растяжения или сжатия, уменьшающихся по мере удаления от вакансии. Так как сплав имеет тетрагональную решетку, у атомов Cu и Au разный эффективный размер и разная жесткость межатомных связей, релаксационные смещения атомов вблизи вакантных узлов Cu и Au различаются направлениями и амплитудами.

Пример смещений атомов вблизи вакансии Au в двух семействах плоскостей (в последовательности трех плоскостей) приведен на рис.1. Рисунок демонстрирует значительную анизотропию смещений атомов в зависимости от расположения атомов относительно дефекта.

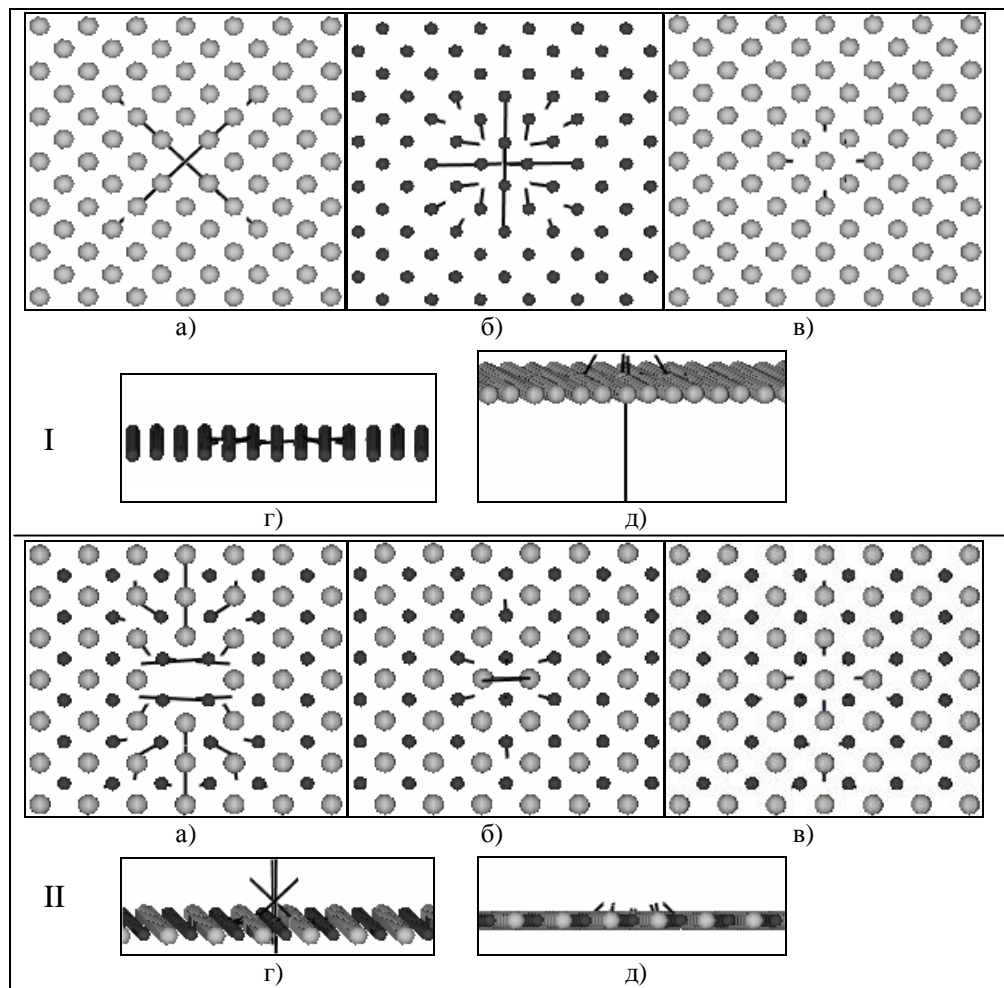


Рис.1. Картины смещений атомов в плоскостях семейства $\{001\}$ (I) и семейства $\{100\}$ (II) вблизи вакансии Au (масштаб 1:50): а) на плоскости, содержащей вакансию; б) в предшеств-

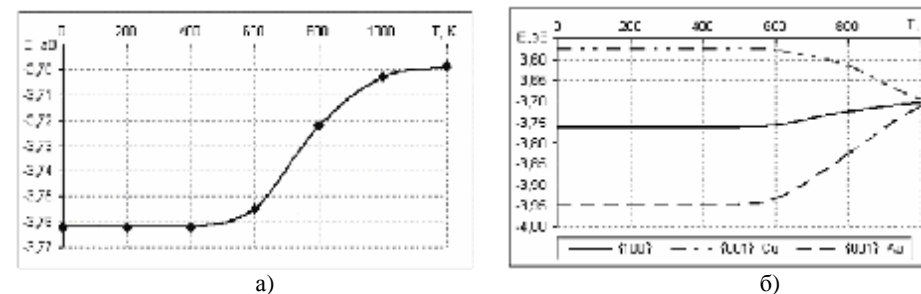


Рис.4. Изменение средней конфигурационной энергии на атом в сплаве CuAu при разупорядочении: а) в объеме кристалла; б) в различных семействах атомных плоскостей

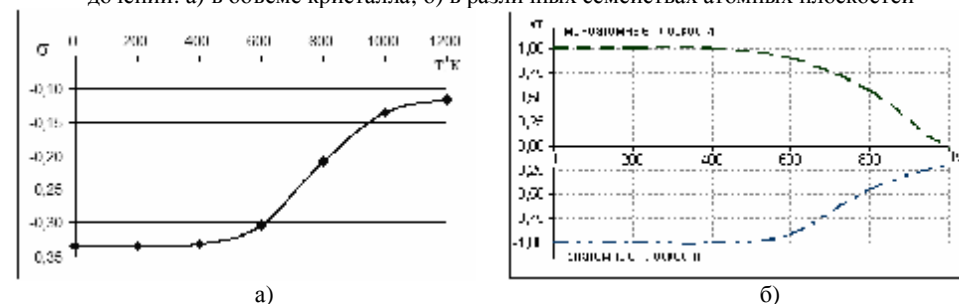


Рис.5. Температурная зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере в сплаве CuAu: а) в объеме кристалла; б) отдельно на моноатомных и биатомных плоскостях

Графики зависимостей конфигурационной энергии (рис.4 а) и параметра ближнего порядка на первой сфере (рис.5 а) от температуры показывают, что разупорядочение сплава CuAu I начинается при температуре выше 400К, скорость фазового перехода порядок-беспорядок возрастает при температурах от 600К до 1000К. После чего заметные изменения значений конфигурационной энергии и параметра ближнего порядка не наблюдались. Результаты, полученные при расчетах таких же характеристик отдельно для моноатомных и биатомных плоскостей, можно интерпретировать как факторы, характеризующие уровень анизотропии в модельном сплаве. На рис.4 (б) и 5 (б) показано, что в атомных плоскостях различных ориентаций значения энергии и параметры ближнего порядка на первой координационной сфере, а также скорости их изменений, различаются.

С целью определения того, какие атомы являются наиболее подвижными, и по подрешеткам какой компоненты преимущественно движется вакансия, проводился анализ движения вакансии при термоактивации модельного сплава отдельно в двух семействах плоскостей: $\{100\}$ и $\{001\}$. Для каждой температуры были рассчитаны и построены интегральные зависимости числа скачков атомов на место вакантных узлов от номеров плоскостей (выраженные в процентах от общего числа перемещений), и зависимости максимального числа перемещений вакансии (подряд) по плоскостям каждого их выбранных семейств от номеров плоскостей.

Полученные результаты показали, что при относительно низких температурах (до 600К) скачки атомов по вакансионному механизму в модельном сплаве CuAu I

Полученные результаты показывают, что гантель Cu-Cu с осью $\langle 001 \rangle$ на моноатомной плоскости Cu в сплаве CuAu I является единственной стабильной гантельной конфигурацией при внедрении атома Cu или Au.

В четвертой главе диссертации методом Монте-Карло проводились исследования изменений структурно-энергетических характеристик сплава CuAu в областях фазового перехода порядок-беспорядок.

Расчетный блок кристалла содержал $36 \times 36 \times 36$ элементарных ячеек или порядка $2 \cdot 10^5$ атомов, на его границы накладывались периодические условия. Взаимодействия между атомами задавались наборами парных потенциальных функций Морзе, учитывался температурный коэффициент линейного расширения параметров решетки. Использовался только вакансионный механизм диффузии. В большей части экспериментов задавалась одна вакансия на расчетный блок, что соответствует концентрации C_v , примерно равной $5,36 \cdot 10^{-6}$. Данное значение для реального кристалла соответствует низкотемпературной концентрации вакансий, поэтому температуры фазовых переходов несколько завышены. Мы сознательно пошли на такое занижение концентрации вакансий, а, следовательно, более высокую по сравнению с реальным экспериментом температуру фазового перехода порядок-беспорядок для того, чтобы детально проследить за действием одной вакансии в процессе диффузии и перестройки порядка в сверхструктуре. Предполагалось, что состояние системы может изменяться только в дискретные моменты времени. В данной работе не осуществлялся переход к реальному времени, поэтому продолжительности экспериментов определялись в условных единицах времени (итерациях). Компьютерные эксперименты выполнялись при температурах (Т) от 200К до 1200К с шагом 200К. Температура сплава была постоянной и одинаковой во всем расчетном блоке. Число итераций составляло $5 \cdot 10^6$.

В экспериментах вычислялись значения конфигурационной и свободной энергий кристалла, параметры ближнего и дальнего порядков, определялся фазовый состав сплава.

Параметр ближнего порядка на i -й координационной сфере в приближении Каули:

$$a_i^{AB} = 1 - \frac{P_i^{AB}}{C_B}, \quad (2)$$

где P_i^{AB} – вероятность того, что соседом атома сорта А, находящегося в центральном узле, является атом сорта В; C_B – концентрация атомов сорта В.

Параметр дальнего порядка в приближении Горского-Брэгга-Вильямса:

$$h = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - n}, \quad (3)$$

где C_A – концентрация атомов сорта А; n – концентрация узлов подрешетки первого типа; $P_A^{(1)}$ – вероятность заполнения атомами компоненты А узлов первого типа.

Для выявления влияния фактора анизотропии на структурно-энергетические характеристики сплава средняя конфигурационная энергия кристалла на атом (рис.4) и параметр ближнего порядка (рис.5) рассчитывались в объеме кристалла и отдельно для двух семейств атомных плоскостей: биатомных $\{100\}$ и моноатомных $\{001\}$.

вующей плоскости (первой); в) во второй плоскости; г) пространственные смещения атомов в первой плоскости; д) пространственные смещения атомов во второй плоскости

В данной работе расчет энергии образования вакансии выполнялся по формуле:

$$E_v^f = (2E_s - E_r) - z, \quad (1)$$

где E_s – энергия сублимации, E_r – энергия релаксации при удалении атома, z – минимальная работа, которую нужно затратить, чтобы удалить на бесконечность один атом с идеальной поверхности при $T=0$ К. Последний параметр рассчитывался согласно методике, приведенной в [7].

Получены следующие значения энергий образования вакансий:

$$E_v^{Cu}(pel) = 1,06 \text{ эВ}, \quad E_v^{Au}(pel) = 0,95 \text{ эВ}.$$

Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

Наряду с энергией образования вакансии важной характеристикой служит энергия миграции вакансии. В сплаве CuAu I возможны 4 варианта перескока атомов в вакантные узлы на первой сфере: перескоки атомов Au или Cu в вакантные узлы на моноатомной плоскости $\{001\}$, перескок атома Au в вакантный узел Cu и атома Cu – в вакантный узел Au в пределах семейства биатомных плоскостей $\{100\}$. На расстоянии второй сферы возможны перескоки атомов Au или Cu в вакантные узлы такого же сорта. Вследствие тетрагональности, можно выделить четыре варианта перескоков атомов в вакантные узлы: по два на моноатомных и биатомных плоскостях. У каждого из атомов Au или Cu перемещение в вакантный узел на биатомной плоскости оказывается более коротким по сравнению с перемещением на моноатомной плоскости. Энергетические профили миграции атомов в вакантные узлы на первой координационной сфере приводятся на рис.2.

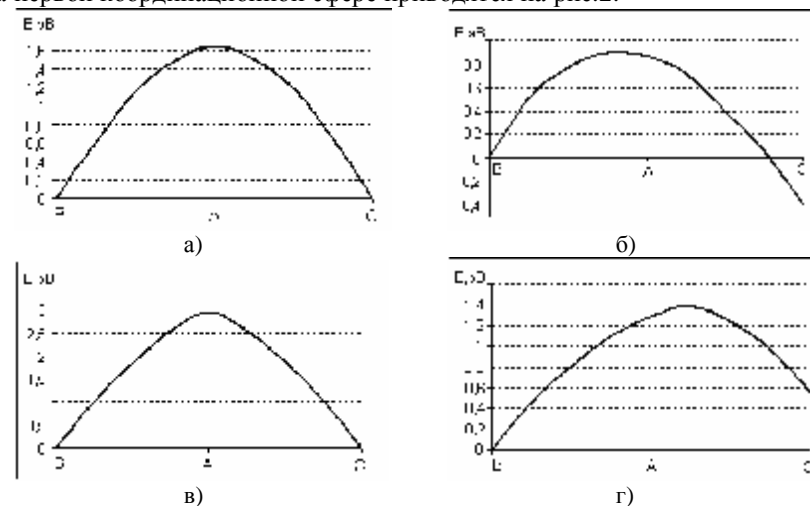


Рис.2. Изменение общей энергии кристалла при миграции атома в вакантный узел в пределах первой координационной сферы:

- а) атома Cu в вакантный узел Cu на моноатомной плоскости;
- б) атома Cu в вакантный узел Au на биатомной плоскости;
- в) атома Au в вакантный узел Au на моноатомной плоскости;
- г) атома Au в вакантный узел Cu на биатомной плоскости

Как следует из рис.2, перемещение атома Cu в вакантный узел Au приводит к понижению общей энергии кристалла. При этом энергия активации такого перемещения оказывается наименьшей (табл.1).

Таблица 1

Энергетические характеристики миграции атома в вакантный узел в первом соседстве

Конфигурация	Мигрирующий атом	Вакантный узел	Ориентация плоскости	Энергетический выигрыш (эВ)	Энергия миграции (эВ)	Энергия активации (эВ)
1	Cu	Cu	<001>	0,000	1,644	2,704
2	Cu	Au	<100>	0,396	0,864	1,924
3	Au	Au	<001>	0,000	2,954	3,904
4	Au	Cu	<100>	-0,542	1,387	2,337

Энергетические барьеры миграции атомов во вторую сферу оказываются более высокими. Поэтому миграция атомов по данному механизму при относительно низких температурах маловероятна.

Были исследованы комплексы, состоящие из двух вакансий, рассчитаны энергии образования бивакансий и взаимодействия более удаленных пар вакансий. Было показано, что эффект взаимодействия между парами вакансий в узлах Au и Cu проявляется вплоть до расстояния между ними, равного расстоянию между пятью плоскостями, а в случае пар вакансий одного типа – до шести плоскостей типа {100} или {001}. Анизотропия локальных смещений атомов вблизи бивакансий еще более выражена по сравнению со смещениями вблизи одиночных вакансий. Наиболее ярко выражена анизотропия смещений атомов вблизи пар вакансий в узлах Au и Cu.

При наличии точечных дефектов замещения (ТДЗ) общая энергия кристалла с учетом релаксации изменяется на величины:

$$E_{ТДЗ}^{Cu \rightarrow Au}(rel) = 0,031 \text{ эВ}; \quad E_{ТДЗ}^{Au \rightarrow Cu}(rel) = 0,343 \text{ эВ}.$$

То есть предпочтительным является наличие ТДЗ атома Cu в узле Au.

Смещения атомов в целом вблизи ТДЗ оказываются значительно меньшими по сравнению со смещениями атомов вблизи вакансий, однако фактор анизотропии проявляется и в этом случае.

Несмотря на меньшие абсолютные величины смещений атомов вблизи пар ТДЗ по сравнению с парами вакансий, протяженность взаимодействия между ними оказывается такой же.

Следующая серия экспериментов была посвящена исследованию межузельных атомов и определению стабильных гантельных конфигураций.

Методика исследования межузельных атомов состояла из двух этапов: частичной релаксации, когда межузельный атом был жестко закреплен относительно узла кристаллической решетки, и полной релаксации, когда все атомы могли свободно перемещаться, по методу молекулярной динамики при относительно невысокой температуре.

В упорядоченном сплаве АВ в зависимости от сортов окружающих атомов возможны две конфигурации октаэдрических междоузлий: А4В2 (4 атома сорта А и 2 атома сорта В); А2В4 (2 атома сорта А и 4 атома сорта В). В сплаве CuAu I в каждую

из этих конфигураций может быть внедрен атом Cu или Au. Значения энергий образования межузельных атомов, внедренных в октаэдрические междоузлия, до релаксации и после частичной релаксации представлены в таблице 2.

Таблица 2

Энергетические характеристики точечных дефектов внедрения в октаэдрических междоузлиях в сплаве CuAu I

Конфигурация	Внедренный атом Cu		Внедренный атом Au	
	A4B2	A2B4	A4B2	A2B4
Энергия дефекта внедрения до релаксации, эВ	7,041	7,549	14,244	15,161
Энергия дефекта внедрения после релаксации, эВ	2,310	3,578	3,179	5,018

Межузельные атомы характеризуются большими энергиями образования по сравнению с энергиями образования вакансий и большими смещениями атомов вблизи дефекта.

После выполнения полной релаксации во всех конфигурациях была образована гантель Cu-Cu с осью <001> на моноатомной плоскости Cu. При внедрении атома Au рядом с гантелью был образован еще один дефект – ТДЗ Au в узле Cu. Энергии образования дефектов внедрения стали равными 2,08эВ (для атома Cu) и 2,35эВ (для атома Au).

Для подтверждения факта, что полученная гантель является наиболее предпочтительной для данного сплава, были смоделированы и исследованы гантельные конфигурации различных типов и ориентаций. Расчет энергий их образования проводился после процедуры частичной релаксации, выполняемой при условии сохранения ориентации гантелей. В результате было получено, что наименьшей энергией образования обладает гантель Cu-Cu с осью <001> на моноатомной плоскости Cu. Затем была проведена процедура полной релаксации, после которой все гантели перестроились в гантель Cu-Cu с осью <001>. В зависимости от типа задаваемых гантельных конфигураций перестройка в устойчивую гантель может быть реализована по короткой траектории, либо по достаточно длинной траектории, когда начинают работать краудионные механизмы смещений атомов, с образованием по пути перемещения точечных дефектов замещения (рис.3).

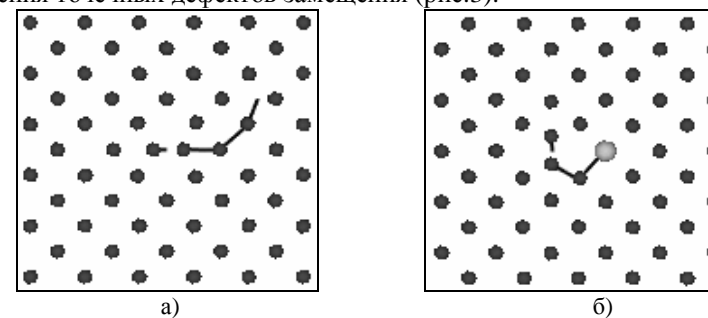


Рис.3. Возможные траектории смещений атомов при перестройке гантельных конфигураций