

## ДИФфуЗИЯ ВДОЛЬ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В МОЛИБДЕНЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И.И. Новоселов<sup>1,2</sup>, А.Ю. Куксин<sup>1,2</sup>, А.В. Янилкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Объединенный институт высоких температур РАН,  
Москва, 125412, Ижорская, д. 13, стр. 2*

<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт (ГУ)  
Московская область, 141700, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9*

### Аннотация

В работе исследуется структура и диффузия дефектов на межзеренной границе (МЗГ). Молекулярно-динамические расчеты проведены на примере бикристалла молибдена, межатомное взаимодействие в котором описывается в рамках метода погруженного атома. Выявлена высокая подвижность МЗГ наклона, которая объясняется эффектом сопряжения межзеренного проскальзывания и миграции границ. Структура собственных дефектов Мо на МЗГ аналогична «краудиону» и «гантели» в объеме кристалла, выявлена их способность к поворотам, что, вероятно, является одним из механизмов миграции дефекта вдоль МЗГ. Обнаружена тенденция к образованию кластеров межузельных атомов на МЗГ. Ксенон на МЗГ в Мо находится в комплексах Хе – вакансия, Хе – дивакансия, что аналогично поведению Хе в объеме кристалла. Из-за малой энергии образования собственного межузельного атома на МЗГ возможен спонтанный переход комплекса Хе – вакансия в Хе – дивакансия с «выбиванием» межузельного Мо. Сопоставление результатов с данными для диффузии в объеме кристалла позволяет сделать предположение о сходстве диффузионных процессов в объеме и на границе.

### DIFFUSION ALONG GRAIN BOUNDARIES IN MOLYBDENUM: MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS

I.I. Novoselov<sup>1,2</sup>, A.Yu. Kuksin<sup>1,2</sup>, A.V. Yanilkin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Joint institute for high temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412*

<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Moscow Region, Dolgoprudny, 141700*

The work is devoted to study of the structure and diffusion of point defects at grain boundary (GB). Molecular dynamics simulations are carried out on the example of Mo bicrystal. The interaction between atoms is described within embedded atom method potential. High mobility of the tilt GB is revealed, which is explained by the effect of coupling grain boundary motion to shear deformation or sliding of crystallites. The structures of self point defects are similar to the structure of crowdion and dumbbell in bulk Mo. The rotation of such defects is observed, which can be the mechanism of the migration along GB. The tendency of clustering of self interstitial atoms (SIA) is revealed. The stable configurations of Xe atom at GB are in the complexes with one (XeV) and two vacancies (XeV<sub>2</sub>), which is similar to behavior in bulk material. The spontaneous formation of XeV<sub>2</sub> from XeV occurs by the additional interstitial formation due to small formation energy of SIA. The comparison of GB and bulk results allows us to conclude that the mechanisms of diffusion at GB and in bulk are similar.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Накопление продуктов деления урана, а также появление и рост радиационных дефектов кристаллической решетки приводят к набуханию топливных и конструкционных материалов ядерных реакторов, деградации их прочностных свойств. Это, в частности, ограничивает срок службы топливных стержней и, как следствие, приводит к неполной выработке урана. В эволюции малорастворимых примесей (например, ксенона, гелия) в материалах можно выделить медленную стадию диффузии примеси внутри зерен и формирование скоплений, пузырей из примесных атомов, на межзеренной границе. В литературе обсуждаются варианты управления процессами зарождения и роста таких скоплений, основывающиеся на особенностях поведения примесей на границах зерен [1]. Однако представления о механизмах зернограницной диффузии остаются неполными.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики (МД) изучаются процессы диффузии собственных дефектов и атомов ксенона вдоль межзеренной границы (МЗГ) в молибдене. Молибден обладает объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, применяется как конструкционный материал и входит в состав металлических топлив на основе сплавов U-Mo. Целью исследования является определение конфигураций дефектов (собственных и комплексов с Хе) на МЗГ, энергий их образования и механизмов диффузии вдоль МЗГ. Проводится сравнение с аналогичными данными для диффузии в объеме.

### 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Исследование механизмов диффузии и эволюции точечных дефектов на межзеренной границе проводится на примере бикристалла Мо с помощью МД мо-

делирования. Для описания межатомного взаимодействия Mo-Mo, Xe-Mo, Xe-Xe используется многочастичный потенциал погруженного атома [2] (embedded atom method potential). Его параметризация обеспечивает количественное согласие с широким набором данных экспериментов и ab initio расчетов, включая равновесную постоянную решетки, уравнение состояния, модули упругости, энергии точечных дефектов, поверхностей.

На рис. 1 представлена схема расчетной ячейки. Верхнюю часть занимает один из кристаллитов, нижнюю – другой. Симметричная межзеренная граница наклона [3] создавалась поворотом кристаллитов относительно кристаллографического направления  $\langle 001 \rangle$  на одинаковые углы, но в противоположные направления. Слева на рис. 1 представлены векторы кристаллографических направлений, справа – схема положений атомов в идеальном бикристалле. В созданной модели МЗГ угол между  $\langle 100 \rangle$  для разных кристаллитов составляет  $26.9^\circ$ . Структура различных границ зерен рассматривается более подробно в [4] для ОЦК и в [5] для ГЦК металлов.

Молекулярно-динамические расчеты проведены с использованием пакета LAMMPS [6].

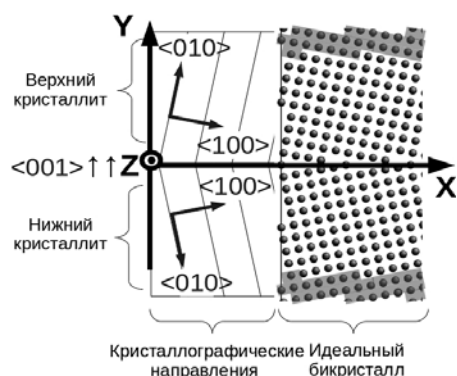


Рис.1. Схема расчетной ячейки. Затемненными прямоугольниками отмечены области, внутри которых координаты атомов фиксированы в процессе расчета

## 2.1. Сопряжение миграции и проскальзывания МЗГ

После создания идеального бикристалла проводилась его релаксация к нулевым компонентам тензора напряжений и температуре 1000 К.

Было установлено, что для кристаллитов с небольшими размерами по Oу в ходе релаксации системы происходит поворот кристаллитов, уменьшающий угол разориентации вплоть до  $0^\circ$ . В результате МЗГ исчезают. Было установлено, что изменение отклонения угла разориентации в процессе релаксации увеличивается с увеличением протяженности МЗГ, т.е. с размером расчетной ячейки вдоль оси Oх, и уменьшается с увеличением протяженности кристаллитов в направлении, перпендикулярном МЗГ, т.е. с размером ячейки вдоль Oу. В дальнейшей работе используются системы размером 7000 атомов, что достаточно для устранения изменения угла разориентации при релаксации системы.

При переходе системы в равновесное состояние также наблюдалось флуктуационное смещение кри-

сталлитов вдоль Oх, причем это смещение оказалось связано с положением МЗГ по Oу. Рассмотрение геометрии МЗГ показывает, что при условии неизменности структуры МЗГ смещение кристаллитов друг относительно друга (проскальзывание) должно сопровождаться смещением межзеренной границы. Наблюдаемое явление называется эффектом сопряжения миграции границы и межзеренного проскальзывания [7].

Направление движения МЗГ зависит от знака смещения кристаллитов. Поскольку в нашем случае величина (и знак) смещения кристаллитов случайны, то и положение МЗГ флуктуирует относительно некоторого среднего. Схема, поясняющая наблюдаемый эффект, представлена на рис. 2.

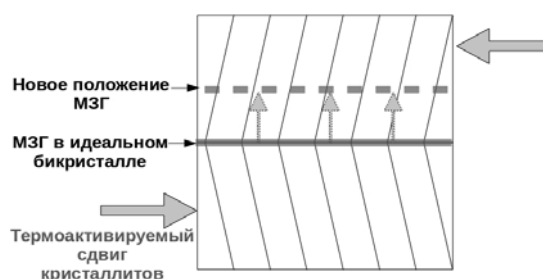


Рис.2. Сопряжение миграции МЗГ и проскальзывания кристаллитов. Наклонной штриховкой показаны направления  $\langle 010 \rangle$  для каждого из кристаллитов

Миграция МЗГ, равно как и смещения кристаллитов усложняют задачу изучения диффузионных процессов на границе, поскольку кроме изменения положения диффундирующей частицы или дефекта на границе происходит смещение самой границы. Было сделано предположение, что подавление миграции МЗГ позволит более достоверно описывать диффузию на межзеренных границах в больших поликристаллах.

Для подавления миграции МЗГ было предложено ликвидировать проскальзывание кристаллитов. Для этого периодически граничные условия вдоль оси Oу не использовались, а в кристаллитах были фиксированы положения части атомов, наиболее удаленных от МЗГ, то есть вблизи границы расчетной ячейки. Таким образом, удалось уменьшить максимальную величину относительного сдвига кристаллитов с  $7 \text{ \AA}$  до  $< 1 \text{ \AA}$  (при временах расчетов около 3000 пс). Что позволило практически полностью исключить смещение МЗГ. На рис.1 (правая часть) закрепленные области отмечены затемненными прямоугольниками.

## 2.2. Равновесная структура МЗГ

В ходе релаксации идеального бикристалла с закрепленными блоками на границах кристаллитов была получена МЗГ с регулярной структурой, схема которой представлена на рис. 3.

На схеме показаны область МЗГ (отмечена более светлыми атомами), частично верхний и нижний кристаллиты (темные атомы). Для более наглядного пояснения структуры границы атомы, образующие МЗГ, соединены линиями в группы по два и по три. Следует обратить внимание, что линии, проведенные таким образом, образуют выделенное направление, отличное от  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$  любого из кристаллитов,

что свидетельствует об образовании новой структуры, не являющейся частью одного из кристаллитов.

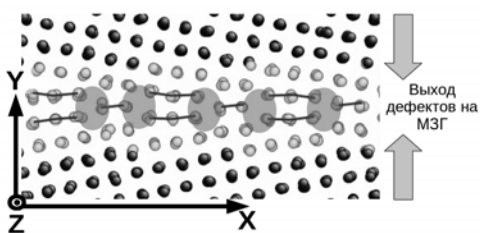


Рис.3. Структура МЗГ после релаксации системы. Темным выделены области локализации межузельных атомов Мо.

Таким образом, структуру мезеренной границы, в рамках данной модели, можно представить периодически повторяющимися группами из 6-и (два триплета) и 2-х (дублет) атомов. При этом триплеты атомов расположены симметрично относительно линии, соединяющей дублеты.

Приведенная структура МЗГ хорошо воспроизводится при температуре 1000 К, используемой в большинстве расчетов. Но при снижении температуры возможно изменение конфигурации к аналогичной последовательности, но уже групп из 4-х (два дублета) и 3-х (триплет) атомов. Дублеты расположены симметрично относительно линии, соединяющей триплеты.

Видимо, переход системы между описанными конфигурациями и вызывает смещение МЗГ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

#### 3.1. Молибден на МЗГ

Выявлены наиболее энергетически выгодные положения межузельных атомов на границе. Для этого, после релаксации системы на МЗГ добавлялся атом Мо (либо Хе) и отслеживалось дальнейшее поведение системы. Были проведены расчеты для добавления Мо в различные положения. Атом добавлялся в межузельное пространство с тем, чтобы вносить наименьшие возмущения в систему.

Добавочный атом Мо либо встраивается в «бездефектную» структуру, выбивая междоузлие, либо локализуется в одной из указанных областей на границе триплетов и дублета атомов (затемненная область на рис. 3). В обоих случаях на границе образуется дефект типа «краудион» либо «гантель», легко переходящие друг в друга при температуре 1000 К. Структура границы при внесении атома Мо представлена на рис. 4 слева.

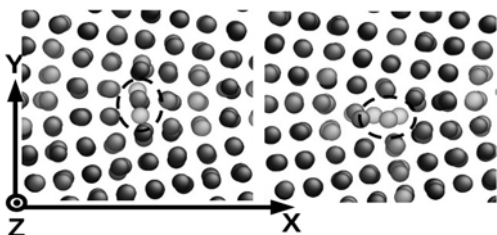


Рис. 4. Поворот дефекта типа «гантель» («краудион»). Слева – исходное устойчивое положение. Справа – нестабильное положение

#### 3.2. Ксенон на МЗГ

В отличие от Мо, добавочный атом Хе способен образовывать только комплексы Хе-вакансия и Хе-дивакансия, но не локализуется в одной из областей, отмеченных затемнением на рис. 3.

На рис. 5 представлен срез бикристалла в плоскости YZ. Слева схематично показан комплекс Хе-вакансия, справа – Хе-дивакансия. Пунктиром показана область наиболее вероятного положения атома. На правой схеме штрихованными кругами показано положение атомов Мо на «бездефектной» границе. Поведение Хе на мезеренной границе существенно отличается от поведения гелия [8,9]. Внедрение дополнительного атома Хе не приводит к выбиванию атома решетки. В результате Хе может диффундировать по междоузельному механизму.

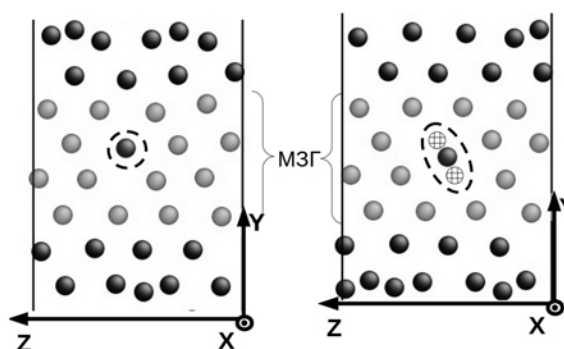


Рис. 5. Комплекс Хе-вакансия (слева) и Хе-дивакансия (справа)

#### 3.3. Энергии образования дефектов на МЗГ

Для объяснения некоторых наблюдаемых явлений, например, выхода дефектов на МЗГ, необходимо располагать данными об энергии их образования на границе и в объеме кристалла. Действительно, если энергия дефектов на границе меньше, чем в объеме, то выход дефектов на границу объясняется с точки зрения минимизации свободной энергии системы.

Энергии образования различных структур дефектов наиболее точно можно считать, когда вклад тепловых колебаний атомов устранин, т.е. при нулевой температуре. Для этого проводятся расчеты с минимизацией потенциальной энергии системы.

Остановимся подробнее на алгоритме минимизации. В определенный момент времени в системе заданы координаты и скорости каждого атома. При запуске алгоритма минимизации, кинетическая энергия каждого отдельного атома зануляется, а его координаты меняются таким образом, чтобы уменьшить его потенциальную энергию. Аналогичным образом каждый атом системы смещается к положению минимума энергии взаимодействия. После того, как все атомы смещены цикл повторяется сначала до тех пор, пока минимум не будет достигнут с заданной точностью, либо пока не пройдет заданное число итераций.

Исключив вклад, обусловленный тепловыми колебаниями атомов, можем рассчитать энергию образования дефекта  $E_{form}$  по формуле

$$E_{form} = E_{GB+defect} - E_{GB} \pm E_{cohesive}$$

где  $E_{GB+defect}$  – полная энергия системы, содержащей дефект и межзеренную границу;  $E_{GB}$  – полная энергия системы, содержащей межзеренную границу;  $E_{cohesive}$  – энергия когезии. Знак перед энергией когезии зависит от типа дефекта: положительный для вакансии, и отрицательный для междоузлия.

По описанной методике проведено сравнение энергий образования дефектов на межзеренной границе и в объеме. Результаты представлены в Табл. 1. Для всех дефектов энергия образования в объеме больше, поэтому следует ожидать вытеснения дефектов на межзеренную границу. Наибольшая разница получена для межузельного атома Мо, что полностью согласуется с наблюдавшимся явлением выхода междоузлий на МЗГ. Таким образом, МЗГ является сильным стоком для межузельных атомов. Похожие результаты были получены в работе [4], в которой рассматривается энергия образования вакансий и междоузлий в железе.

Таблица 1

**Энергия образования различных дефектов на межзеренной границе и в объеме кристалла**

Дефект	Энергия образования (эВ)	
	Объем	МЗГ
Межузельный Мо	6.4	0.5
Вакансия	2.8	2.0
Хе-вакансия	8.4	6.8
Хе-дивакансия	10.5	7.8

### 3.4. Эволюция дефектов

В ходе выполнения работы выявлено три типа эволюции дефектов: выход междоузлия из объема кристаллита на МЗГ, поворот дефекта «гантель» («краудион»), кластеризация межузельных атомов Мо. Остановимся на каждом случае более подробно.

При помещении добавочного атома в объем кристалла происходит выход междоузлия на МЗГ, что хорошо согласуется с измеренными энергиями образования междоузлия в объеме и на границе (см. Табл. 1)

Также возможен поворот дефекта типа «краудион» (либо «гантель») на 90°. Схема представлена на рис. 4. Слева показано наиболее устойчивое положение дефекта. Конфигурация, приведенная справа, является промежуточной, происходит возвращение дефекта в исходное положение. Видимо, возможен также и повторный поворот, приводящий к переходу «гантели» в новое устойчивое положение, то есть переходу дефекта в соседнюю область, затемненную на рис. 3. Однако были получены только косвенные свидетельства возможности такого перехода.

Одним из таких косвенных подтверждений является кластеризация межузельных атомов. Если вносить два или более добавочных атома в различные положения на МЗГ, например, в соседние области, затемненные на рис. 3, то возможно сближение дефектов вследствие диффузионных процессов и образование кластера (рис. 6).

На рис. 6 представлен срез бикристалла в плоскости YZ. Также как на рис. 3, для наглядности пояснения структуры, атомы соединены линиями. Пунктиром

обведен кластер. Следует отметить высокую подвижность дефекта в пределах МЗГ, выход в объем энергетически невыгоден.

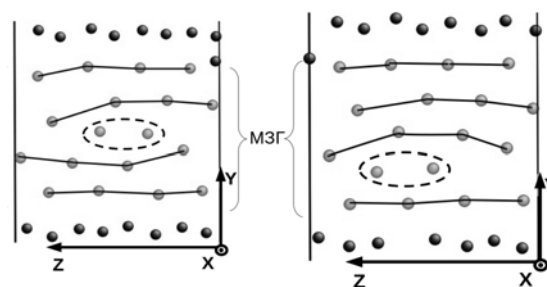


Рис. 6. Кластеризация межузельных атомов Мо на МЗГ, движение кластера

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена высокая подвижность МЗГ наклона в Мо, которая объясняется эффектом сопряжения межзеренного проскальзывания и миграции границ. Термоактивационное смещение границы приводит к сдвигу кристаллитов в противоположные стороны. При снижении температуры прекращается миграция и, как следствие, движение кристаллитов.

Предложена схема расчетной ячейки, позволяющая подавить миграцию МЗГ, что может позволить более достоверно описывать диффузионные процессы, происходящие на границах больших зерен.

Установлен ряд особенностей поведения собственных дефектов на МЗГ, структура которых аналогична «краудиону» и «гантели» в объеме кристалла. Определены области локализации дефектов. Выявлена способность к поворотам на 90°, что, вероятно, является одним из механизмов миграции дефекта в соседнюю область локализации. Обнаружена тенденция к образованию кластеров межузельных атомов на МЗГ.

Расчитаны энергии образования дефектов типа межузельный атом, вакансии, комплексов Хе – вакансия, Хе – дивакансия. Из-за значительного выигрыша в энергии образования межузельного атома на МЗГ в сравнении с объемом, МЗГ являются сильными стоками для междоузлий.

Показано, что ксенон на МЗГ в Мо находится в комплексах Хе – вакансия, Хе – дивакансия, что аналогично поведению Хе в объеме кристалла. Из-за очень малой энергии образования собственного межузельного атома на МЗГ возможен спонтанный переход комплекса Хе – вакансия в Хе – дивакансия с «выбыванием» межузельного Мо.

Сопоставление приведенных результатов с данными для диффузии в объеме кристалла позволяет сделать предположение о сходстве диффузионных процессов в объеме и на границе.

Расчеты выполнены на кластере МФТИ-60 МФТИ (ГУ), на кластере ОИВТ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Президента РФ МК-3174.2011.8, ОЕ-12 (коор. ак. Климов Д.М.).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

МД – молекулярная динамика;  
МЗГ – межзеренная граница

$E_{GB+defect}$  – полная энергия системы, содержащей дефект и межзеренную границу;

$E_{GB}$  – полная энергия системы, содержащей межзеренную границу;

$E_{cohesive}$  – энергия когезии

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Di Z., Bai X.-M., Wei Q., Won J., Hoagland R.G., Wang Y., Misra A., Uberuaga B.P., Nastasi M. Tunable helium bubble superlattice ordered by screw dislocation network // *Phys. Rev. B*. V. 84. 2011. P. 052101.
2. Starikov S.V., Insepov Z., Rest J., Kuksin A.Yu., Norman G. E., Stegailov V.V., Yanilkin A.V. Radiation induced damage and evolution of defects in Mo // *Phys. Rev. B*. V.84. No.10. 2011. P.104109.
3. Готтштайн Г. Физико химические основы материаловедения. М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2009. 400 с.
4. Tschopp M.A., Horstemeyer M.F., Gao F., Sun X., Khaleel M. Energetic driving force for preferential binding of self-interstitial atoms to Fe grain boundaries over vacancies // *Scripta Materialia*. V. 64. 2011. Pp. 908–911.
5. Tschopp M.A., McDowell D.L. Structures and energies of  $\Sigma$  3 asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminum // *Phil. Mag.* V. 87. 2007. Pp. 3147–3173.
6. Plimpton S.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comp. Phys.* V. 117. 1995. Pp. 1–19.
7. Cahn J.W., Mishin Y., Suzuki A. Coupling grain boundary motion to shear deformation. // *Acta Mater.* V.54. 2006. Pp. 4953–4975
8. Gao F., Heinisch H.L., Kurtz R.J. Migration of vacancies, He interstitials and He-vacancy clusters at grain boundaries in  $\alpha$ -Fe // *Jour. Nucl. Mater.* V. 386. 2009. Pp. 390–394.
9. Gao F., Heinisch H., Kurtz R.J. Diffusion of He interstitials in grain boundaries in  $\alpha$ -Fe // *Jour. Nucl. Mater.* V. 351. 2006. Pp. 133–140.