

# Обнаружение межзеренной гексагональной $\omega$ -структуры в вольфраме

И. М. Михайловский, В. А. Ксенофонтов, Т. И. Мазилова, Е. В. Саданов, А. А. Мазилов

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” НАНУ  
61108 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 2 февраля 2007 г.

Методами молекулярной статики с использованием многочастичного потенциала проведено моделирование структуры некогерентной двойниковой границы  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  в вольфраме. Обнаружен эффект коалесценции плоскостей  $\{111\}$  с образованием межзеренной гексагональной плотноупакованной фазы. Наблюдения атомной структуры методами полевой ионной микроскопии подтверждают данные компьютерного моделирования. Описание некогерентной двойниковой границы как прослойки  $\omega$ -фазы соответствует выявленным особенностям атомного строения ядра границы.

PACS: 61.16.Di, 61.72.Mm, 68.35.Bs

Прогресс в понимании механизмов фазовых превращений в металлах и сплавах связан с разработкой адекватных многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия и применением новых высокоразрешающих методов экспериментальных исследований. Эрнст и др. [1] обнаружили методами компьютерного моделирования и высокоразрешающей электронной микроскопии полигиппную  $9R$  структуру на наклонной границе  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{211\}$  в серебре, где  $\Sigma$  – обратная плотность совпадающих узлов. Аналогично, на двойниковой границе  $\Sigma 3\langle 112 \rangle$  в меди была обнаружена трехмерная ОЦК фаза [2]. Эти фазы образуются в результате минимизации энергии поверхностей раздела и связаны с низкими значениями энергии дефектов упаковки в металлах с ГЦК решеткой. Границы зерен в ОЦК металлах, характеризуемых большими значениями энергии дефекта упаковки, как было показано в ранних работах на атомном уровне с использованием полевой ионной микроскопии [3–5], являются локализованными двумерными дефектами решетки. В настоящей работе методами компьютерного моделирования и полевой ионной микроскопии обнаружено формирование нанослоя гексагональной  $\omega$ -фазы на некогерентной симметричной двойниковой границе  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  в вольфраме.

Использовался многочастичный метод погруженного атома, разработанный для вольфрама Фоилсом [6]. Большинство методических деталей расчета атомной конфигурации границ зерен описано в [5, 7], здесь мы приводим лишь методологическую схему. Применялась версия Саттона [5] вариационного метода расчетов в обратном пространстве; электронная плотность, связанная с окружающими атомами, на-

ходилась путем фурье-преобразования функции электронной плотности [6, 8]. Для расчета энергии релаксированной двойниковой границы производилось суммирование вкладов в энергию связи всех атомных плоскостей бикристалла. Релаксированная структура соответствовала бикристаллу бесконечной протяженности в плоскости границы, свободной от макроскопических напряжений. Релаксированная конфигурация расчетного блока находилась методом молекулярной статики путем минимизации энергии с учетом дилатационной деформации относительно трансляций зерен в плоскости границы и локальных индивидуальных смещений атомных плоскостей.

Первоначально атомы располагались в соответствии с их положениями в решетке совпадающих узлов (РСУ). Начальная конфигурация границы характеризовалась наличием больших сил отталкивания и притяжения. Кратчайшее расстояние между атомами в плоскостях, находящихся по обе стороны границы, очень мало ( $0.183$  нм), а расстояние между вторыми ближайшими атомными плоскостями велико ( $0.366$  нм). На рис.1 представлены атомные структуры некогерентной наклонной симметричной границы  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  до (a) и после (b) релаксации. Черные и белые кружки соответствуют атомным позициям в двух неэквивалентных плоскостях  $\{110\}$ . Энергия нерелаксированной двойниковой границы, соответствующей позициям атомов, задаваемым РСУ моделью, равна  $18.2$  Дж/ $m^2$ . Релаксация атомной структуры такой двойниковой конфигурации сопровождается уменьшением внутренней энергии до  $3.35$  Дж/ $m^2$ .

Релаксированная структура характеризовалась наличием дилатации перпендикулярно границе зерен

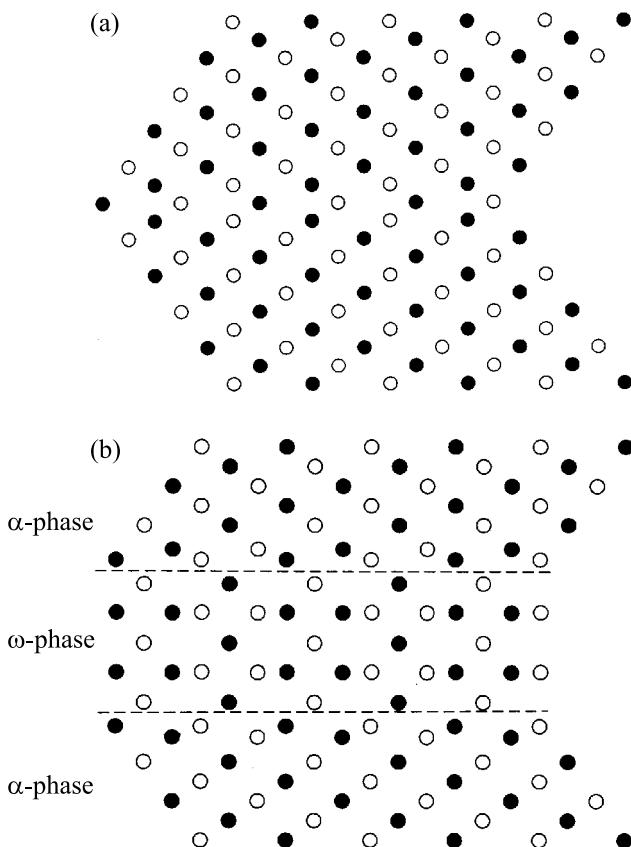


Рис.1. Атомная структура некогерентной двойниковой границы  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  в вольфраме до (а) и после (б) релаксации

с последующим сжатием. Установлено отсутствие жесткого смещения соседних зерен на границе вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , что находится в соответствии с зеркальной симметричностью бикристалла относительно плоскости  $\{110\}$ . Двойниковая граница является широкой и, в отличие от когерентной двойниковой границы  $\Sigma 3$  в ГЦК металлах [1, 2], симметричной. Соседние атомные плоскости в непосредственной окрестности двойниковой границы  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  коалесцируют с образованием атомногладкого плоского монослоя с гексагональной плотноупакованной структурой (рис.1б). Альтернативные пары плоскостей  $\{111\}$  коалесцируют путем взаимного смещения на  $1/6a_{bcc}\langle 111 \rangle$ , где  $a_{bcc}$  – параметр решетки. Положения атомов после релаксации в области ядра наклонной симметричной двойниковой границы  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  соответствуют структуре  $\omega$ -фазы, наблюдаемой в чистых Ti, Zr и Hf при высоких давлениях [9–11].

Омега-фаза может рассматриваться как искаженная ОЦК структура. Как было показано в [10],

$\omega$ -структура может быть получена из ОЦК решетки путем наложения продольных волн смещения в направлении  $\langle 111 \rangle$ , вызывающих коллапс альтернативных пар плоскостей  $\{111\}_{bcc}$ . Таким образом, фазовое превращение может быть отнесено к мартенситному типу. Периодический сдвиг плоскостей  $\{111\}_{bcc}$  может быть представлен волновым смещением  $u_p$   $p$ -й плоскости:

$$u_p = \delta \sin \frac{2\pi}{3d_{111}} z_p,$$

где  $\delta$  – амплитуда волны смещения,  $d_{111}$  – межплоскостное расстояние и  $z_p$  – расстояние  $p$ -й плоскости от начала координат. Структура идеальной (соизмеримой)  $\omega$ -фазы с гексагональной симметрией соответствует  $\delta = 0.5d_{111}$  и может быть представлена чередованием единичных и сдвоенных плоскостей  $\{111\}_{bcc}$ . Атомы в гексагональной ячейке находятся в положениях  $(0, 0, 0)$  и  $\pm(2/3, 1/3, 1/2)$ . Наши расчеты показывают, что низкоэнергетичные структуры соответствуют зеркальной симметрии бикристаллов без тангенциальных взаимных смещений зерен. В результате наблюдается кристаллографическое соответствие переходной решетки на двойниковой границе и ОЦК матрицы, такое же, как на границе  $\omega$ -фаз, создаваемых в некоторых сплавах на основе металлов IVA группы при термической обработке и воздействии ударных давлений [12]:

$$\{111\}_{bcc} \parallel \{0001\}_{\bar{\omega}} \text{ и } \langle 1\bar{1}0 \rangle_{bcc} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\bar{\omega}}.$$

Параметры ячейки зернограницной  $\omega$ -фазы, приведенной на рис.1б, равны  $a = 0.447$  нм,  $c = 0.274$  нм,  $c/a = 0.613$ . Ширина обнаруженной в компьютерных экспериментах зернограницной  $\omega$ -фазы составляет семь атомных плоскостей  $\{111\}_{bcc}$ . Деформационные зернограницевые волны вызваны чередованием сил притяжения и отталкивания вблизи двойниковой границы.

Осцилляторный релаксационный профиль в области ядра симметричной двойниковой границы аналогичен наблюдавшемуся ранее при компьютерном моделировании специальных границ зерен в вольфраме [13]. Изменение избыточной внутренней энергии с увеличением расстояния от некогерентной двойниковой границы в релаксированном состоянии также имело немонотонный характер (рис.2). Максимум зависимости избыточной энергии от номера  $N$  плоскости  $\{111\}$  был получен не на геометрическом центре границы ( $N = 0$ ), а в близлежащей атомной плоскости. Центральный атомный слой на границе  $\Sigma 3\langle 110 \rangle\{111\}$  имеет отрицательную избыточную энергию ( $-0.53$  Дж/м<sup>2</sup>). Это означает, что атомные

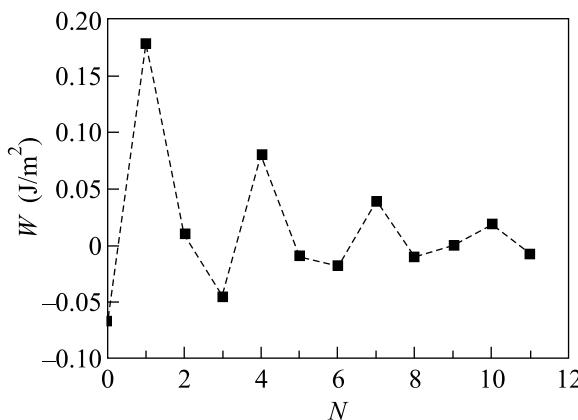


Рис.2. Профиль избыточной энергии атомных слоев {111} вблизи некогерентной двойниковой границы

узлы в центральной плоскости двойниковой границы характеризуются энергией связи большей, чем в объеме совершенного кристалла. Энергии атомов в двух узлах подрешеток соседних коалесцированных слоев существенно отличаются и составляют 1.75 и 0.88 Дж/м<sup>2</sup>.

Ионно-микроскопические исследования приграничной двойниковой фазы проводились на игольчатых образцах с радиусами у вершины 10–100 нм, изготовленных электрохимической полировкой из вольфрамовой проволоки чистотой 99.98 ат.% (0.01 ат.% Si, 0.002 ат.% Fe, 0.005 ат.% Mo), полученной волочением металлокерамических прутков при 670–770 К. Проволока имела волокнистую структуру со средним поперечным размером зерен 250 нм. Особенности используемой методики полевой ионной микроскопии (ПИМ) описаны в [14].

Деформационные двойники, наблюдавшиеся в вольфраме, имели произвольную ориентацию. Образец, представленный на рис.3, содержит двойниковую границу, ориентированную вдоль плоскости  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_2$ , с углом разориентации зерен, соответствующим отклонению наклонной компоненты на 3.5° от строго совпадения  $\Sigma 3$ . Атомные слои (110) обоих зерен сопрягаются на двойниковой границе. Следовательно, в пределах экспериментальной ошибки ПИМ метода непрямого увеличения ( $\sim 0.01$  нм) [15] отсутствует компонента жесткого сдвига в плоскости границы параллельно оси разориентации [110].

ПИМ наблюдения образцов показали, что в отличие от границ зерен с  $\Sigma > 3$  [3, 4], когерентная двойниковая граница не подвержена предпочтительному полевому испарению. Наоборот, в соответствии с результатами компьютерного моделирования, на двойниковой границе  $\Sigma 3(110)\{111\}$  наблюдается явление

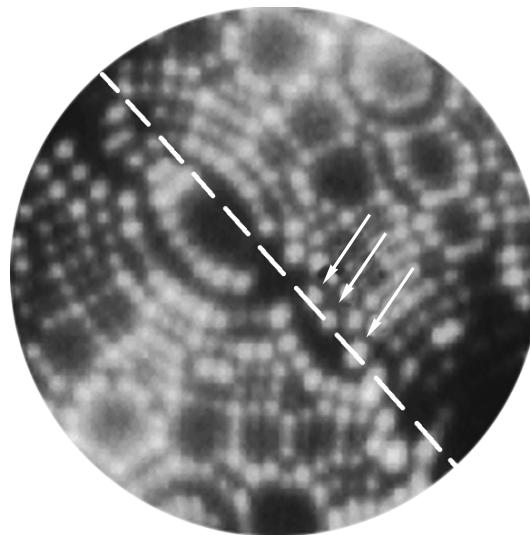


Рис.3. Полевое ионное изображение двойниковой границы  $\Sigma 3(110)$  в вольфраме. Стрелками отмечены атомы, соответствующие центральному слою {111} границы

предпочтительного удержания атомов в процессе полевого испарения. Атомы, удерживаемые на поверхности, занимают выступающие узлы на плоскостях {211} и {321} в центральной части границы (показаны стрелками на рис.3). Акцентированная стабильность испаряемых полем атомов может быть качественно объяснена в терминах аномальной энергии связи атомов в центральном слое  $\omega$ -фазы на двойниковой границе  $\Sigma 3(110)\{111\}$  (рис.2). Таким образом, можно сделать вывод, что обнаруженные в компьютерных экспериментах решеточное соответствие и энергетическая неоднородность в области ядра двойниковой границы находятся в удовлетворительном соответствии с полученными результатами ПИМ исследований некогерентной двойниковой границы.

Переходные металлы VB и VIB группы стабилизируются в конфигурацию, соответствующую ОЦК структуре, благодаря неполному заполнению  $d$ -зон. Термодинамически стабильной в вольфраме является ОЦК структура ( $\alpha$ -W), однако в многочисленных экспериментах наблюдалась и метастабильная  $\beta$ -фаза (см., например, [16]). Структура  $\beta$ -W соответствует кубической фазе A-15 со стехиометрией  $W_3O$ . Кислород может играть существенную роль в образовании метастабильной фазы  $\beta$ -W [16]. Настоящее исследование демонстрирует возможность существования структуры  $\omega$ -типа в переходных металлах VIB группы. Ранее было установлено, что нестабильность ОЦК структуры по отношению к образованию  $\omega$ -фазы характерна для ряда сплавов на основе Zr, Ti и Hf, а также чистых элементов титановой группы под

давлением (см., например, [9, 12]). Фазовый переход ОЦК  $\rightarrow \omega$  имеет значительную научную и технологическую важность, однако фундаментальные физические причины этого превращения до сих пор не ясны.

Таким образом, методом молекулярной статики показано, что вольфрам может существовать в виде структуры  $\omega$ -типа. Обнаружено существование нанослоя  $\omega$ -фазы на некогерентной симметричной двойниковской границе, для которого характерно осцилляторное изменение внутренней энергии с расстоянием от границы. Расчетная структура находится в удовлетворительном соответствии с результатами ПИМ исследований некогерентных двойниковых границ, которые выявили решеточное соответствие  $\omega$ - и  $\alpha$ -фаз вольфрама и энергетическую неоднородность в ядре двойниковской границы.

1. F. Ernst, M. W. Finnis, D. Hofmann et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 620 (1992).
2. C. Schmidt, F. Ernst, M. W. Finnis, and V. Vitek, Phys. Rev. Lett. **75**, 2160 (1995).
3. D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan, and M. S. Wald, Acta Metall. **12**, 813 (1964).

4. Р. И. Гарбер, Ж. И. Дранова, И. М. Михайловский, ЖЭТФ **54**, 714 (1968).
5. A. P. Sutton, Phil. Mag. A **63**, 793 (1991).
6. S.M. Foiles, Phys. Rev. B **48**, 4287 (1993).
7. В. И. Герасименко, Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, ФММ **91**, № 4, 15 (2001).
8. Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, ЖТФ **72**, 117 (2002).
9. R. Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **48**, 16269 (1993).
10. K.-M. Ho, C. L. Fu, B. N. Harmon et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 673 (1982).
11. V. S. Kravoshin, N. B. D'yakova, I. V. Lyasotskii, and W. Yan'tzin, Metal Science and Heat Treatment **46**, 259 (2004).
12. G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee et al., Phil. Mag. Lett. **82**, 333 (2002).
13. П. А. Березняк, О. А. Великодная, Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, Письма в ЖЭТФ **59**, 515 (1994).
14. I. M. Mikhailovskij, G. D. W. Smith, N. Wanderka, and T. I. Mazilova, Ultramicroscopy **95**, 157 (2003).
15. M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. Smith, *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
16. Y. G. Shen, Y. W. Mai, Q. C. Zhang et al., J. Appl. Phys. **87**, 177 (2000).