

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

На правах рукописи

УДК 538.913



Векман Анатолий Валериевич

**АТОМНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН НАКЛОНА В
МЕТАЛЛАХ С ГЦК РЕШЕТКОЙ**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Демьянов Б.Ф.

Барнаул – 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН	13
1.1 Развитие представлений о границах зерен.....	13
1.2 Классификация границ зерен.....	14
1.3 Модели границ зерен	16
1.3.1 Дислокационная модель малоугловых границ	16
1.3.2 Модель РСУ	18
1.3.3 Компьютерные модели ГЗ	21
1.4 Экспериментальные и теоретические исследования энергии границ зерен.....	29
1.5 Статистика границ зерен.....	36
1.6 Влияние ГЗ на физико-механические свойства поликристаллов	42
1.6.1 Взаимодействие ГЗ с дефектами	42
1.6.2 Диффузия	46
1.6.3 Пластическая деформация	52
1.6.4 Плавление по границам зерен.....	55
1.6.5 Наноструктурные состояния.....	56
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН.....	59
2.1 Методы моделирования и выбор объекта исследования	59
2.2 Геометрическая модель границ зерен на основе решетки совпадающих узлов	67
2.3 Сдвиговая релаксация	70
2.4 Вакансионная релаксация границы зерна	74
2.5 Структурно-энергетическая модель границ зерен.....	81
2.6 Методика расчета равновесной структуры границ зерен	84
2.7 Влияние вида потенциала на структуру и свойства границ зерен.....	88
2.8 Выводы по главе 2.....	94

ГЛАВА 3 АТОМНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН.....	95
3.1 Стабильные состояния границ зерен.....	95
3.2 Атомная структура индивидуальных границ зерен.....	103
3.2.1 Структура границ зерен специального типа	103
3.2.2 Структура границ зерен общего типа.....	108
3.2.3 Базовые структурные элементы границ зерен	112
3.3 Энергия границ зерен.....	125
3.3.1 Локальная энергия индивидуальных границ зерен	127
3.3.2 Зависимость энергии симметричных границ зерен от угла разориентации в алюминии	136
3.3.3 Энергия симметричных границ зерен в меди, золоте и никеле.....	142
3.3.4 Энергия асимметричных границ зерен.....	145
3.4 Свободный объем границ и его связь с зернограничной энергией	148
3.5 Выводы по главе 3.....	154
ГЛАВА 4 СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	158
4.1 Стабильные и метастабильные состояния структурных элементов.....	160
4.2 Изменение энергии в процессе структурных преобразований	164
4.3 Испускание и поглощение зернограничных вакансий.....	166
4.4 Выводы по главе 4.....	168
ГЛАВА 5 СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	170
5.1 Взаимодействие границ зерен с решеточными вакансиями	170
5.2 Исследование изотропии перескоков атомов в области границы зерен	179
5.2.1 Направления перескоков атомов в границах зерен общего типа.....	182

5.2.2	Направления перескоков атомов в границах зерен специального типа	184
5.3	Траектории движения атомов при самодиффузии	186
5.3.1	Траектории движения атомов вблизи границ зерен общего типа	187
5.3.2	Траектории движения атомов вблизи границ зерен специального типа	191
5.4	Температурные зависимости и коэффициенты зернограничной самодиффузии	196
5.5	Влияние границ зерен на устойчивость нанокластеров	210
5.6	Образование пор на границах зерен	222
5.7	Выводы по главе 5	229
ГЛАВА 6 ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН		232
6.1	Фазовый переход кристалл-жидкость в применении к границам зерен	234
6.2	Методика моделирования процесса плавления границ зерен	236
6.3	Устойчивость кристаллической структуры границ зерен при высоких температурах	241
6.4	Выводы по главе 6	250
ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ		251
ЛИТЕРАТУРА		254

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наука о границах зерен (ГЗ) приобретает все большее значение. **Актуальность** исследований в этой области связана с тем, что ГЗ и другие внутренние поверхности раздела не только влияют, но и часто определяют многие свойства материалов. Существует достаточно большое разнообразие видов поверхностей раздела: границы зерен, межфазные границы, двойниковые границы, антифазные и доменные границы, дефекты упаковки, свободная поверхность. В современном материаловедении широко применяют материалы с высоким значением удельной поверхности. Это материалы с микро- и нанокристаллическим размером зерен, элементы в электронной технике, тонкие пленки и многослойные материалы, ионно-имплантированные слои и специальные покрытия. В этих системах большая доля атомов находится в области, принадлежащей границе раздела, что приводит к изменению свойств материала в целом.

Границы раздела оказывают влияние на такие важные свойства материалов, как прочность и пластичность, высокотемпературная и низкотемпературная ползучесть, усталость, сверхпластичность, диффузия, коррозия, удельное электросопротивление, магнитные свойства и др. [1]. Границы зерен сильно влияют на свойства и поведение поликристаллических материалов в процессе их обработки и при использовании. Еще более важным является то, что процессы, происходящие на границах раздела можно, использовать при разработке новых и совершенствовании существующих технологий. Прежде всего, это усовершенствование способов механической обработки (штамповка, прокатка), а также процессов спекания, образование адгезионных свойств поверхностных покрытий, регулирование фазовых превращений в зоне контакта в слоистых системах. Для керамических материалов ГЗ дают настолько важный вклад, что исследование структуры и выяснение роли ГЗ является одной из наиболее приоритетных задач [2].

В свою очередь, свойства самих ГЗ, такие как энергия, подвижность, коэффициент диффузии, когезионная прочность, сопротивление скольжению и

другие свойства – зависят от атомной структуры и химического состава ГЗ. Таким образом, для понимания многих фундаментальных свойств поликристаллических материалов необходимо учитывать, прежде всего, структуру и энергию ГЗ. Эти две важнейшие характеристики оказывают определяющее воздействие на рост зерен, сегрегацию примесей, диффузию, деформацию, разрушение.

Структура определяется координатами атомов в области ГЗ. Численно структура может быть охарактеризована такими величинами как свободный объем, координационное число, функция радиального распределения атомов и другими характеристиками. Также используются качественные характеристики структуры – наличие областей сжатия или растяжения, их взаимное расположение, однородность атомной структуры, степень аморфизации, анизотропность, повторяемость структурных элементов, присутствие протяженных каналов диффузии атомов.

Энергия на единицу площади является фундаментальной термодинамической величиной, характеризующей границы зерен и поверхности в целом. Энергия представляет собой сумму работ, необходимых для создания единицы площади границы зерен. Иными словами, энергия представляет дополнительную свободную энергию на единицу площади, которая существует в системе из-за наличия границы зерен. Величина энергии является функцией температуры, давления и химического потенциала (или состава) [3]. Поскольку ГЗ обладают сложной структурой, имеет смысл использовать понятие локальной энергии, представляющей собой потенциальную энергию отдельного атома или группы атомов. Также характеристикой ГЗ являются энергии метастабильных состояний и само число таких состояний.

Степень разработанности. Исследования дефектной структуры поликристаллов началось именно с ГЗ. Первые исследования представляли ГЗ как бесструктурную аморфную область (теория аморфного цемента) [4]. Развиваясь, эта модель в настоящее время описывает структуру ГЗ набором полиэдров Бернала. Развитие методов и инструментов исследования привели к тому, что в 1949 году вышла статья [5], авторы которой предложили модель решетки

совпадающих узлов (PCY). Данная геометрическая модель до сих пор является отправной точкой многих исследований. В отличие от теории аморфного цемента она описывала ГЗ как область поликристаллов, имеющих собственную кристаллическую структуру. Модель PCY дала возможность ввести понятие границ специального типа и классификационный параметр Σ , который широко используется для исследования зернограничной структуры. Развитие этой модели привело к широко используемой многими исследователями модели структурных единиц [6].

С развитием компьютерной техники и методов моделирования появилась возможность исследования ГЗ на атомном уровне. Использование этих методов позволило рассчитывать энергию границ и проводить отбор стабильных структур. Еще одним мощным методом исследования в настоящее время является высокоразрешающая электронная микроскопия. Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения позволяют исследовать структуру ГЗ и являются неоценимыми для проверки теоретических моделей. Хорошее совпадение предсказанной структуры ГЗ, полученной моделированием, с экспериментом явилось важным доказательством адекватности данных методов для исследования атомной структуры дефектов.

Существует огромное количество публикаций как теоретических, так и экспериментальных, посвященных границам зерен. Обобщение этих результатов вплоть до 90-х годов XX века можно найти в ряде монографий [7-13]. Однако до настоящего времени еще не сложилось единой стройной теории ГЗ. Это связано с тем, что структура ГЗ на атомном уровне очень сложна. Наличие у границ кристаллического строения предполагает и наличие собственных зернограничных дефектов, таких как зернограничные дислокации, зернограничные вакансии, ступеньки, фасетки и др.

Целью настоящей работы является разработка новой модели ГЗ наклона в металлах, определение на основе разработанной модели атомной структуры стабильных состояний ГЗ и их свойств, исследование атомной структуры метастабильных состояний ГЗ, а также закономерностей перестройки при

различных температурах. Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Разработка модели симметричных и ассиметричных ГЗ наклона.
2. Определение атомной структуры стабильных состояний ГЗ, механизмов перестройки границ, расчет избыточного объема и функции радиального распределения атомов в области границы.
3. Расчет энергетических характеристик границ, в частности, зависимости энергии ГЗ от угла разориентации, локальной энергии индивидуальных границ.
4. Исследование механизмов взаимодействия ГЗ с решеточными вакансиями.
5. Определение механизмов и параметров диффузионного движения атомов в области ГЗ.
6. Исследование влияние ГЗ на зарождение, аннигиляцию и устойчивость нанокластеров металлов.
7. Моделирование процессов плавления кристалла в области границы зерен.

Научная новизна. Разработана структурно-вакансионная модель, учитывающая множественность структурных состояний ГЗ. С использованием разработанной модели определены атомные структуры стабильных и метастабильных состояний ГЗ. Исследованы механизмы перестройки границ из одного состояния в другое – изменение структуры происходит при переходе вакансий из локализованного состояния в распределенное и при поглощении или испускании структурных вакансий. Проведен энергетический анализ специальных и общих ГЗ наклона с осями разориентации [100], [110] и [111] при относительном сдвиге зерен. Рассчитаны спектры энергии симметричных и ассиметричных ГЗ. Показано, что энергия малоугловых ГЗ растет с увеличением оси разориентации, энергия большеугловых ГЗ общего и специального типа (за исключением ограниченного числа высококогерентных ГЗ) не зависит от угла разориентации, отсутствует корреляция между энергией ГЗ и их избыточным объемом. Предложен механизм взаимодействия решеточных вакансий с ГЗ и определены радиусы захвата вакансий границами, определено, что захват

решеточных вакансий может приводить к образованию нанопор на ГЗ. Показано, что направления перескоков атомов в процессе самодиффузии определяются атомной структурой ГЗ. Исследованы механизмы самодиффузии по ГЗ и определены преимущественные механизмы, ответственные за изменение наклона аррениусовских зависимостей. Исследованы закономерности поведения нанокластеров, окруженных матрицей такого же материала. Показано, что энергия границы кластер-матрица не зависит от взаимной ориентации решеток. В процессе диффузионного движения кластеры растворяются в матрице, причем этот процесс происходит по границе кластер-матрица. На основании выполненных расчетов показано, что большинство ГЗ плавятся при температуре меньше температуры плавления монокристалла с равновесным количеством вакансий. Исключение составляют малоугловые ГЗ и высококогерентные границы специального типа.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что результаты расчетов атомной структуры могут быть использованы для экспериментального и теоретического исследования зернограничных процессов, в частности для анализа электронно-микроскопических изображений высокого разрешения. Энергетические характеристики ГЗ могут использоваться при исследовании процессов зернограничного проскальзывания, ползучести и сверхпластичности. Предложенный в работе механизм захвата решеточных вакансий и особенности самодиффузии по ГЗ могут быть использованы для уточнения теории диффузии как внутри зерен, так и на границах раздела. Полученные значения температуры плавления ГЗ могут использоваться при исследовании фазовых превращений. Данные об устойчивости кластеров могут быть использованы исследователями в области нанотехнологий.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Структурно-вакансионная модель ГЗ наклона в металлах. В рамках модели перестройка атомной структуры границ связана с изменением числа структурных зернограничных вакансий.

2. Зернограничные вакансии могут находиться в локализованном и распределенном состоянии. Энергия ГЗ с распределенными вакансиями ниже энергии границ с вакансиями в локализованном состоянии. Переход вакансий из локализованного состояния в распределенное проходит с преодолением потенциального барьера.

3. Стабильная структура большеугловых ГЗ может быть представлена чередованием ограниченного числа базовых структурных элементов, вследствие чего энергии большеугловых ГЗ имеют близкие значения. Для каждой оси разориентации существует от одной до трех ГЗ специального типа, имеющих пониженную энергию.

4. Существует три основных механизма зернограничной самодиффузии: трубочный, вакансионный и миграция атомов по зернограничным вакансиям. Атомная перестройка ГЗ при нагреве приводит к смене механизма зернограничной самодиффузии, что отражается в изменении преимущественного направления перескоков атомов и значения энергии активации диффузии.

5. Методика определения температуры плавления ГЗ по статистическому анализу атомной структуры зернограничного слоя. Амorfизация границы зерен происходит при температурах ниже температуры плавления сопрягающихся кристаллов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается физической корректностью постановки и решения задач диссертации, использованием апробированных методов, соответствием рассчитанных значений и характеристик ГЗ экспериментальным данным, сопоставлением с данными других авторов.

Основные результаты работы доложены на международных и российских конференциях: XIV уральской школе «Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов», Ижевск (1998); MRS Spring Meeting'98, Сан-Франциско, США, (1998); международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (1998, 2000, 2001, 2002, 2014); второй конференции «Материалы Сибири», Барнаул, (1998); the 5th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Пекин,

Китай, (1999); VI международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы материаловедения», Новокузнецк, (1999); второй международной научно-технической конференции «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред. Композиционные и порошковые металлические материалы», Барнаул (2001); VII международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Новокузнецк (2004); международной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, Беларусь (2005); IV всероссийской конференции «Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-4», Екатеринбург (2007); международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ-2007», Волгоград (2007); всероссийской научно-практической конференции «Энергетические, экологические и технологические проблемы экономики» ЭЭТПЭ-2007, Барнаул (2007); 4-й всероссийской научно-технической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь – 2007», Барнаул, (2007); IV международной школы-семинара «СВС-2008», Барнаул (2008); II всероссийской конференции ММПСН-2009, Москва (2009); VI международной конференции ММ-2009, Тирасполь, Молдова (2009); IV международной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, Беларусь (2009); XXII International Materials Research Congress, Канкун, Мексика (2013); International Conference of Computational Methods In Sciences and Engineering, Афины, Греция (2014); International Conference on Computer Information Systems And Industrial Applications, Бангкок, Таиланд (2015); международной конференции «Влияние внешних воздействий на прочность и пластичность металлов и сплавов», Барнаул-Белокуриха (2015); XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials must «MIS&S», Москва (2016).

Методология и методы исследования. Работа выполнена методами компьютерного моделирования.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. В *первой* главе приводится обзор литературных данных, в котором

проведен анализ состояния разработанности представлений о границах зерен, их классификация и влияние на физико-механические свойства поликристаллов, основные теоретические модели и методы исследования ГЗ. Основное внимание уделено развитию представлений об атомной структуре ГЗ и влиянию этой структуры на различные свойства поликристаллов. Особое внимание уделено результатам компьютерного моделирования ГЗ. Во *второй* главе рассматриваются основные методы компьютерного моделирования в физике твердого тела, проводится обоснование выбора потенциала межатомного взаимодействия, описана методика построения модели исследования ГЗ в данной работе. *Третья* глава посвящена исследованию атомной структуры стабильных состояний ГЗ. Расчеты проводятся для серии общих и специальных границ зерен с осями разориентации [100], [110] и [111] в алюминии. Методом построения энергетических поверхностей исследованы устойчивые состояния структуры границ, определены их ширина и направления наилегчайшего относительного сдвига зерен. Проведены расчеты локальной энергии индивидуальных границ, построены зависимости энергии симметричных и несимметричных ГЗ от угла разориентации, проведен анализ влияния свободного объема на зернограничную энергию. В *четвертой* главе рассмотрены варианты атомной перестройки границ при малых температурах, процессы поглощения и испускания вакансий, варианты зернограничного скольжения. *Пятая* глава посвящена исследованию зернограничных процессов при высоких температурах (вплоть до предплавильных). В частности, исследовано взаимодействие ГЗ с вакансиями и самодиффузия по ГЗ. В *шестой* главе предпринята попытка исследовать фазовый переход кристалл-жидкость в области границы зерен.

ГЛАВА 1 ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

1.1 Развитие представлений о границах зерен

В начале XX века спор о кристалличности и аморфности строения металлов склонился в пользу того, что металл состоит из маленьких кристаллов, называемых зернами. Эти зерна располагаются так, что грани кристаллов расположены под разными углами друг к другу. Чтобы объяснить некоторые свойства, например пластичность, были выдвинуты предположения о том, что межкристаллитные области обладают иным строением, нежели сами зерна.

В одной из первых теорий границ зерен, основоположником которой был Розенгай (1912 г.), предполагалось, что граница зерна образована из бесструктурного вещества (аморфный цемент). Эта теория построена на основе наблюдений, связанных с пластической деформацией металлов при повышенной температуре. Исследованные им микроструктуры при высокотемпературной деформации показали, что зерна не деформируются, но смещаются друг относительно друга. При низких же температурах этого не происходило. При таком подходе свойства границ не должны зависеть от взаимного расположения кристаллов.

Теория аморфного цемента была развита Тинг-Суй Ке [14], который рассматривал межкристаллитную прослойку в виде переохлажденной жидкости. Развитие этой модели в настоящее время описывает структуру границ полиэдрами Бернала [15].

В 1924 году Джеффрис и Арчер предложили теорию переходной решетки. Они утверждали, что сопрягающиеся зерна имеют разориентированные по отношению друг к другу кристаллические решетки, а пространство между ними заполнено атомами того же металла, находящимися в некоторых промежуточных положениях. Существенным отличием этой модели от аморфного цемента было то, что, во-первых, толщина межкристаллитного слоя составляла всего один-два атомных слоя, а, во-вторых, атомы расположены систематически в соответствии с минимумом потенциальной энергии.

Островная модель, предложенная Мотом в 1948 году [8], внесла связь между концепцией бесструктурного вещества и теорией переходной решетки. В этой модели граница представлялась чередованием островков “хорошего” соответствия обеих решеток, образующих границу, и областей “плохого” соответствия. Однако островная модель не получила экспериментального подтверждения.

В 1939 году Бюргерс выдвинул дислокационную модель границ, а в 1950 году Рид и Шокли подсчитали на ее основе энергию границы с малым углом разориентации [16, 17]. Согласно дислокационной модели граница зерна представляет стенку дислокаций. В самом простом случае – это дислокации одного типа, находящиеся на одинаковом расстоянии друг от друга.

В 1952 году Чалмерс [18] опубликовал обзор экспериментальных работ, касающихся структуры границ зерен, обращая внимание на зависимость энергии границы от угла взаимной ориентации соседних кристаллов.

В 1949 году Кронберг и Уилсон установили [5], что при развороте двух одинаковых решеток вокруг общей кристаллографической оси на определенный угол возникает решетка совпадающих узлов (PCY). Граница, проведенная по плоскости совпадающих узлов, обладает упорядоченной структурой и является геометрически и, как показали эксперименты, физически выделенной.

Дальнейшее развитие проблемы было связано, прежде всего, с использованием электронного микроскопа и компьютерного моделирования. Хотя количество таких исследований в настоящее время накопилось немало, единой теории, описывающей структуру и свойства ГЗ, до сих пор создать не удалось. Ясно одно – границы зерен не являются бесструктурными. Упорядоченное расположение атомов ГЗ позволяет говорить об особой зернограничной фазе поликристаллов.

1.2 Классификация границ зерен

Любая произвольная граница зерна имеет пять степеней свободы. Можно выбрать некоторое кристаллографическое направление с вектором \vec{i} , общим для

соседних зерен, так что поворот на угол Θ приводит к полному совпадению координатных сеток сопрягающихся зерен. При этом плоскость границы зерна с вектором нормали \vec{n} может быть ориентирована различным образом. В частном случае она может занимать симметричное положение (симметричные ГЗ). Для полного кристаллографического описания границы необходимо определить общую ось поворота с вектором направления \vec{u} , соответствующий угол разориентации Θ и ориентацию плоскости границы с вектором нормали \vec{n} .

Существует два основных типа границ (рис. 1.2.1):

- границы наклона, в которых ось поворота расположена в плоскости границы, или

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = 0; \quad (1.2.1)$$

- границы кручения, в которых ось поворота перпендикулярна к плоскости границы, или

$$\vec{u} \times \vec{n} = 0. \quad (1.2.2)$$

В наиболее общем случае ГЗ имеет признаки, как границ наклона, так и границ кручения. Такие границы называют смешанными. При описании структуры на атомном уровне к основным параметрам необходимо добавить три микроскопических параметра, которые описывают сдвиг одного зерна относительно другого.

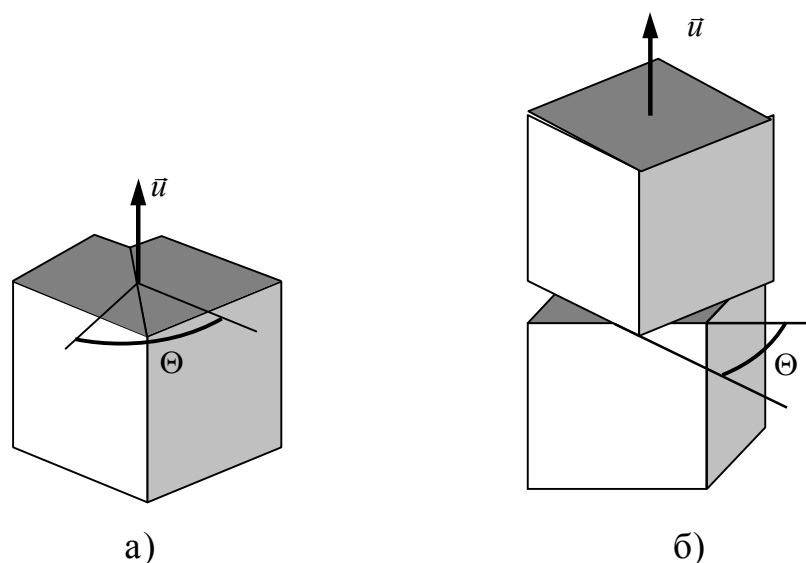


Рис. 1.2.1 Разориентация кристаллов с образованием границ наклона (а) и кручения (б)

Кристаллографические направления сопрягающихся кристаллов могут быть одинаково ориентированы относительно плоскости границы. В этом случае граница является симметричной, в противном случае – асимметричной. Существуют и другие классификации ГЗ, которые вводят в рамках определенных моделей. Например, малоугловые и большеугловые, специального и общего типа, периодические и аperiodические.

1.3 Модели границ зерен

1.3.1 Дислокационная модель малоугловых границ

Каждую поверхность кристаллографического несоответствия можно представить с помощью соответствующей системы дислокаций различных видов. Если углы разориентации соседних кристаллитов не очень велики, то кристаллографическое несоответствие в этом случае ограничено небольшой областью, связанной с дислокациями, в то время как остальную поверхность границы можно считать такой же, как в идеальном кристалле. Системы дислокаций находятся в кристаллической решетке металлов, и их степени свободы ограничены условиями, вытекающими из возможности образования стабильной границы с наименьшим по возможности количеством дислокаций и наименьшей энергией. Образование в кристаллах одной или системы дислокаций приводит к возникновению полей напряжения, которые с достаточной точностью можно описать в рамках линейной теории упругости. К настоящему времени проведено множество расчетов для дислокационных границ различных типов [19, 20].

Классический метод подсчета свободной энергии малоугловой границы зерна был предложен Ридом и Шокли [16, 17] на основе теории упругости. Авторы полагали, что энергия границы состоит из двух частей: энергии упругой деформации решетки в объеме, равном приблизительно расстоянию между дислокациями; энергии атомного разупорядочения в объеме нескольких межатомных расстояний (энергии в ядре дислокаций), которую невозможно подсчитать, исходя из линейной теории упругости. При подсчете энергии границы наклона, состоящей из краевых дислокаций, Рид и Шокли разделили

мысленно кристалл на одинаковые параллельные полосы, каждая из которых содержит одну дислокацию, и получили выражение для энергии дислокационной границы, приходящейся на единицу ее поверхности:

$$E(\Theta) = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} (A_0 - \ln \Theta), \quad (1.3.1)$$

где G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса дислокаций, образующих границу, ν – коэффициент Пуассона, A_0 – определяет энергию в ядре дислокации. Формула Рида-Шокли работает хорошо для определения энергии ГЗ если $\Theta < 5^\circ$.

Несмотря на то, что дислокационная модель Рида-Шокли работает в ограниченном диапазоне углов различные ее модификации позволяют использовать ее для более широкого диапазона ГЗ. Например, в работе [21] используя обобщенную теорию Рида-Шокли и соотношение Франка-Билби для разработки аналитических выражений для энергии ГЗ как функции угла разориентации, были исследованы структурные особенности и энергии около восьмидесяти тысяч ГЗ в графене. Так как, модель Рида-Шокли использует для расчета энергии модуль сдвига, в работе [22] была разработана модель учитывающая зависимость от температуры энергии ГЗ. Проверка на нескольких металлах и керамике показывает, что энергия ГЗ сначала остается примерно постоянной, а затем почти линейно уменьшается при изменении температуры от 0 К до точки плавления.

Другой метод подсчета энергии границ, основанный на допущении синусоидального характера изменения межатомных сил поперек границы, предложил Ван-дер-Мерве [23]:

$$E(\Theta) = \frac{\mu_0 b}{2\pi^2} \left[1 + \beta - \sqrt{1 + \beta^2} - \beta \ln \left(2\beta \sqrt{1 + \beta^2} - 2\beta^2 \right) \right], \quad (1.3.2)$$

где μ_0 – модуль упругости идеального кристалла, а параметр β зависит от относительного модуля упругости границы и угла разориентации соседних зерен. Сравнение с различными исследованиями показали, что метод расчета по Ван-дер-Мерве дает согласие с экспериментальными результатами при углах разориентации не превышающими $8^\circ \div 15^\circ$.

Модель Ли [24] основана на изменении формы ядер дислокаций, составляющих границу. По мнению Ли ядра дислокаций изменяют свою форму и размеры с увеличением угла разориентации границы. При этом ядра дислокаций принимают форму эллипса, большая полуось которого лежит в плоскости границы. По мере увеличения угла расстояния между ядрами сокращаются, пока они не соприкоснутся, образовав непрерывный слой, названный автором ядром границы. При этом граница состоит из большого количества случайно расположенных выступов и пор. Эта модель хорошо применима для диапазона углов от 10° до 20° . Данный диапазон в настоящее время считается переходным от малоугловых ГЗ к большеугловым.

Ли также разработал дисклинационную модель [25, 26]. В рамках этой модели ГЗ представляется как ряд дисклинаций разного типа. Дисклинационная модель границ использовалась для расчета энергии границ в работах [27, 28]. Зависимость зернограницной энергии, по мнению авторов, удовлетворительно согласуется с экспериментальными кривыми, но вид этих кривых зависит от абсолютных значений энергии высококогерентных специальных ГЗ и точности определения энергии ядер дисклинаций. Важной особенностью кривых является наличие большого числа острых минимумов энергии, соответствующих специальным ГЗ с малым параметром Σ . В работе [29] проведено сравнение результатов расчета упругой энергии ГЗ с использованием дисклинационной и дислокационной моделей. Показано, что если угол разориентации границы близок к углу предпочтительных ГЗ, то модели дают близкие результаты. Применение дисклинационной модели более эффективно для описания ГЗ с малым количеством структурных элементов.

1.3.2 Модель РСУ

Хотя кажется неправдоподобным, чтобы переход от малоугловых границ к высокоугловым был связан с серьезными качественными изменениями их строения, некоторые характерные свойства дислокационных границ исчезают уже при углах, больших 5° . При углах порядка нескольких градусов появляются

новые свойства, не вытекающие из дислокационной модели. Для высокоугловых границ характерны следующие особенности:

- диффузионный характер миграции границ и зависимость интенсивности этой миграции от ориентации ГЗ;
- способность высокоугловых границ функционировать в качестве источников дефектов кристаллической решетки;
- малая зависимость свободной энергии границы от изменения угла разориентации, за исключением специальных;
- способность в некоторых условиях к интенсивной пластической деформации в приграничных объемах.

Данные обстоятельства потребовали иной подход к описанию границ. Как уже говорилось выше, начало использования модели РСУ было положено Кронбергом и Уилсоном [5]. Суть модели состоит в следующем. Если два зерна, образующих границу, будут разориентированы на определенные углы по отношению к кристаллографическим осям поворота, общим для обоих зерен, то значительное количество атомов этих зерен может оказаться на общей трехмерной «сверхрешетке» с большими размерами ячеек и меньшей (или одинаковой) симметрией, чем кристаллическая решетка данного материала. В общем случае при каждой разориентации можно найти определенное количество атомов, принадлежащих такой «сверхрешетке», называемой решеткой мест совпадения или решеткой совпадающих узлов. На практике степень совпадения характеризуют обратной плотностью совпадающих узлов (Σ). Величина Σ равна отношению общего количества атомов, приходящихся на ячейку РСУ, к количеству атомов, находящихся в местах совпадения. Число Σ всегда нечетное и с его увеличением плотность совпадающих узлов уменьшается.

Границы, образованные с РСУ, называются специальными. Остальные ГЗ называются случайными или общими. Плоскость специальной ГЗ проходит через совпадающие узлы. Граница, проведенная по плоскости совпадающих узлов, является геометрически выделенной, поскольку обладает упорядоченной структурой. Специальные границы зерен обозначают записью, состоящей из трех

символов: значения величины обратной плотности совпадающих узлов Σ , индексов Миллера кристаллографической плоскости по которой сопрягаются зерна (hkl) и индексов Миллера оси разориентации зерен $[hkl]$, например, ГЗ $\Sigma 3(112)[111]$. Для класса границ с определенной осью разориентации используется сокращенная запись с указанием только индексов Миллера плоскости границы, например, $\Sigma 3(112)$.

Данные по специальным разориентировкам с малыми значениями Σ можно найти, например, в [10, 12]. Нарушение идеальности кристаллической структуры границ с малыми значениями Σ должно быть небольшим, благодаря чему они должны обладать меньшей энергией, чем границы общего типа. Данное предположение, однако, выполняется далеко не для всех специальных разориентировок. Примером могут служить границы $\Sigma 5$ и $\Sigma 7$ [30]. Границы с низкой энергией так же должны характеризоваться низкой способностью к перемещению.

При построении границы в модели РСУ часть атомов сближается на расстояния меньше первой координационной сферы. Данное обстоятельство приводит к увеличению потенциальной энергии границ [31]. Чтобы развести сближенные атомы, сопрягающиеся кристаллы сдвигают друг относительно друга на вектор \vec{R} . Компоненты этого вектора R_x , R_y и R_z наряду с вектором нормали к плоскости границы и углом разориентации являются характеристиками границы. Использование вектора \vec{R} позволяет исследовать дефектную структуру ГЗ и их перестройки границ при миграции и скольжении соседних зерен.

Кроме решетки совпадающих узлов разработаны вспомогательные решетки: нуль-решетка, полная решетка наложения (ПРН) и решетка зернограницных сдвигов (РЗС).

Нуль-решетка – это трехмерная совокупность точек (0-точек), через любую из которых можно провести ось поворота [32]. При повороте относительно этой оси на некоторый угол можно перевести одну решетку в другую. В отличие от РСУ, нуль-решетка существует при любых разориентировках кристаллов. Таким

образом, РСУ является частным случаем нуль-решетки, поскольку образуется только при некоторых специальных разворотах кристаллов.

При наложении двух решеток, которые разориентированны на определенные углы, узлы образуют характерный узор. При этом одну решетку можно сместить относительно другой так, что узор сохранится. Однако совпадающие узлы разделятся, а совпадающими станут другие узлы. Совокупность векторов, которые сохраняют узор неизменным, называют полной решеткой наложения. Период ПРН меньше периода сопрягающихся решеток и тем более меньше периода РСУ.

При построении ПРН не учитывается ориентация ГЗ, а именно это является важным для описания зернограницных сдвигов и миграции границ. Для этого используют решетку зернограницных сдвигов [33, 34]. В отличие от ПРН, РЗС связана и с разориентировкой зерен, и с ориентацией плоскости границы. Если плоскость ГЗ совпадает с плотноупакованной плоскостью РСУ, то решетка РЗС совпадает с решеткой ПРН. Во всех остальных случаях период решетки РЗС меньше, чем период решетки ПРН.

1.3.3 Компьютерные модели границ зерен

Бурное развитие вычислительной техники во второй половине XX века позволило использовать ЭВМ для проведения виртуальных экспериментов на атомном уровне. Появилось большое число работ, посвященных исследованию ГЗ методами компьютерного моделирования. До конца 90-х годов прошлого века исследования ГЗ проводились в основном статическими и статистическими методами. В последние годы значительное увеличение мощности вычислительной техники позволило изучать и термодинамические характеристики границ. Строго говоря, компьютерные модели используют подходы, описанные в пунктах 1.3.1 и 1.3.2. Однако используемые в них всевозможные процедуры позволяют выделить эти модели в отдельный класс.

Первые компьютерные модели появились в 70-е годы [35-39]. Исследовались равновесные структуры специальных границ наклона с малыми

параметром Σ . В работе [35] было показано, что как относительный сдвиг зерен, так и удаление части атомов из области границы понижает энергию дефекта, а значит, такие конфигурации атомов являются стабильными. Этот результат противоречил опубликованной ранее работе Брэндона с соавторами, в которой утверждалось, что относительный сдвиг разрушает хорошее совпадение кристаллов и ведет к повышению энергии [40]. Понижение энергии при удалении атомов было обнаружено и в работе [37].

Хариссон с коллегами в 1976 году сформулировал основные правила моделирования ГЗ [41]:

- кристалл должен быть трехмерный и достаточно протяженный, т.е. включать более одного структурного элемента границы;
- потенциал реалистичный;
- для достижения устойчивых конфигураций необходим относительный сдвиг зерен.

Используя эти принципы, Смит, Витек и Понд в 1977 году провели исследование симметричных ГЗ наклона с осью разориентации [100] с $\Sigma \leq 50$ в алюминии [6]. Релаксация проводилась методом молекулярной статики, а смещения зерен осуществлялись как перпендикулярно, так и параллельно плоскости дефекта. Основные результаты работы заключаются в следующем:

- конфигурация атомов с минимальной энергией не совпадает с РСУ;
- для отдельных границ обнаружена не одна, а несколько низкоэнергетических структур;
- отсутствует корреляция значений энергии и параметра Σ ;
- увеличение избыточного объема приводит к увеличению энергии.

Относительный сдвиг был обнаружен даже на двойниковых границах, хотя они являются границами, на которых межплоскостные расстояния практически остаются неизменными. Примером таких работ может служить [39], в которой проводилось исследование смещений в α -железе, вольфраме и молибдене.

С начала 80-х до середины 90-х множество исследований было посвящено в основном моделированию ГЗ специального типа. Основными направлениями

исследований служили такие характеристики границ как относительный сдвиг зерен, избыточный объем, множественность структур и атомные смещения. Зачастую результаты различных исследований не выявляли общих тенденций. Так, например, в работе [42] проведены расчеты границы $\Sigma 5$ в германии, используя метод *ab initio*. Относительный сдвиг обнаружен и на границах кручения. Построена энергетическая γ -поверхность и найдено, что самая низкая энергия соответствует трансляции $0,08a$ (a – параметр решетки) в направлении $[\bar{1}30]$. А в работе [43] исследование границ кручения $[100]$ в золоте показало, что все ГЗ имеют стабильную структуру в модели РСУ за исключением $\Sigma 25$ и $\Sigma 73$.

Целую серию работ провел Вольф [44-50]. Целью его исследований был анализ корреляции между энергией и избыточным объемом. На примере ГЦК металлов Cu и Au [44, 45] и ОЦК металлов α -Fe и Mo [46, 47] он исследовал симметричные ГЗ наклона и кручения. В работе [48] проводился расчет для асимметричных границ, а в работах [49, 50] границ общего типа. Расчеты проводились с использованием как парных (Джонсона, Леннарда-Джонса), так и многочастичных (Финниса-Синклера, погруженного атома) потенциалов взаимодействия атомов. Исследования Вольфа показали, с возрастанием избыточного объема энергия ГЗ почти линейно возрастает.

Множественность структур, обнаруженная впервые Смитом с коллегами, в дальнейшем была обнаружена и во многих других исследованиях. Так, например, в работе [51] проведены расчеты γ -поверхности двойника в α -Fe. На γ -поверхности обнаружены два минимума с близкими значениями энергии. В одном случае состояние границы было симметричным, а в другом со смещением. Оба состояния оказались устойчивыми относительно сдвиговых напряжений. В работе [52] исследовалась граница наклона $\Sigma 5(310)[001]$ в ниобии с использованием трех различных потенциалов. Расчеты с использованием потенциала, полученного из теории псевдопотенциала, позволили найти только одну стабильную структуру, близкую к модели РСУ, тогда как использование потенциалов Финниса-Синклера и погруженного атома обнаружило несколько устойчивых структур. Расчеты той же границы в молибдене [53], также обнаружили несколько устойчивых

состояний, а авторы [54] показали, что ее структура полностью совпадает с моделью РСУ. В этой же работе была рассчитана ГЗ $\Sigma 5(012)[100]$, которая также имеет одно состояние, совпадающее с моделью РСУ.

Работ, посвященных подробному исследованию атомных смещений в области ГЗ, мало. Результаты расчетов, представленные в обобщенном виде, касаются в основном величины изменения межплоскостных расстояний и описанию зернограничного слоя. Например, результаты работы [37] подтверждаются в работах [55, 56]. В работе [57] приведены численные значения смещения атомов на специальных границах кручения с осью разориентации $[111]$ в золоте. Величина наибольшего смещения уменьшается с увеличением угла разориентации. Величина смещения атомов вблизи ГЗ кручения $\Sigma 5$ достигает 0,01 нм. Атомная структура двойниковой границы $\Sigma 3(11\bar{2})[111]$ была рассчитана в [58] для никеля и алюминия, а также сплава Ni_3Al . В металлах смещение атомов происходит перпендикулярно плоскости дефекта, наибольшее смещение испытывают ближайшие к плоскости дефекта атомы. В интерметаллиде атомные смещения захватывают значительно большую область, по пять плоскостей по обе стороны от границы. Атомы разного сорта смещаются в противоположных направлениях.

Со второй половины 90-х годов произошел резкий всплеск исследований методами компьютерного моделирования в России и на постсоветском пространстве. В результате было защищено несколько кандидатских и докторских диссертаций по данной тематике.

В работах [59-61] была разработана компьютерная модель специальных ГЗ наклона в кубических кристаллах с осью разориентации $[100]$. Исследовались ГЦК и ОЦК металлы и упорядоченные сплавы. В рамках данной атомно-дискретной модели исходная конфигурация атомов задавалась в модели РСУ. Далее соседние кристаллиты перемещались параллельно плоскости ГЗ и строились энергетические γ -поверхности. Энергия взаимодействия аппроксимировалась парным потенциалом Морзе. По результатам моделирования обнаружено, что все исследованные ГЗ в модели РСУ соответствуют на γ -

поверхностях максимумам и являются нестабильными. Показано так же, что положение минимумов не совпадает с узлами решетки зернограницных сдвигов.

В работах [62, 63] была разработана методика расчета стабильных и метастабильных состояний ГЗ с учетом трансляции зерен и изменения количества атомов в ядре ГЗ. Исследовались специальные ГЗ с малыми значениями Σ . Показано, что введение в область ГЗ вакансий уменьшает энергию границы. Были исследованы границы с локализованными и распределенными вакансиями. Для перехода вакансии из локализованного состояния в распределенное необходимо преодолеть потенциальный барьер. Работы [64-67] являются развитием этой модели и ее применение к границам общего типа. В рамках данного исследования изучены границы наклона как специального, так и общего типа в кубических кристаллах и упорядоченных сплавах. Показано, что введение распределенных вакансий в область ГЗ является энергетически более выгодным по сравнению с вакансиями локализованными [64]. Проведены расчеты зависимости энергии границ от угла разориентации [66, 67]. Зависимости имеют осциллирующий характер, отражающий атомно-дискретную структуру сопрягающихся кристаллов. В области специальных разориентировок наблюдается понижение энергии ГЗ. Рассмотрены механизмы поглощения и испускания вакансий границами зерен. Показано, что эффективность общих границ зерен, как стоков и источников вакансий, на порядок выше, чем специальных. При испускании и поглощении вакансий происходит перестройка атомной структуры ГЗ.

В работе [68] было проведено моделирование ГЗ $\Sigma 9[110]$ в металлах с ОЦК-решеткой. Расчеты проведены с помощью метода молекулярной динамики в приближении парных потенциалов. Обнаружен немонотонный характер изменения атомной плотности в различных метастабильных состояниях. Показано, что амплитуда, периоды и характер затухания в этих состояниях практически идентичны.

В работах [69-72] с использованием потенциалов метода погруженного атома исследованы специальные границ наклона [100] в ГЦК-металлах. Обнаружено [69], что граница $\Sigma 5(210)$ имеет одну стабильную структуру. Граница

$\Sigma 5(310)$ в меди имеет две структуры, а в никеле обнаружены новые метастабильные структуры. Проведен расчет энергии 32-х границ во всем интервале углов разориентации зерен. Для сравнения рассчитана энергия границ зерен на основе значений энергии «предпочтительных» границ, полученных при атомном моделировании, с помощью дисклинационно-структурной модели. Оказалось, что как для меди, так и для никеля получено почти идеальное совпадение рассчитанных кривых зависимости энергии от угла разориентировки с результатами моделирования. При деформации сдвигом [70] параллельно границе были определены стабильные структуры границы $\Sigma 5(210)$. Использование метода построения γ -поверхности с последующей полной релаксацией в областях минимумов позволило показать, что граница, за исключением положения с нулевым сдвигом, обладает еще одним метастабильным состоянием жесткой трансляции в направлении, перпендикулярном оси наклона. Расчет энергии, объема и энтальпии образования вакансий при воздействии однородного растягивающего напряжения и наличии зернограничной дислокации [71] показал, что энергия образования вакансии во всех исследованных границах не зависит от приложенного внешнего напряжения, но объем и энтальпия образования могут значительно изменяться. В области размером порядка нескольких нанометров вблизи ядра зернограничной дислокации энергия образования вакансий может существенно отличаться от значений, характерных для равновесной границы без вакансии. Высокие приложенные напряжения и далекодействующие напряжения ЗГД не оказывают какого-либо существенного влияния на энергию активации миграции вакансий [72].

В работе [73] проведены расчеты зернограничных напряжений в меди для 60 симметричных границ зерен наклона с различными ориентациями плоскости границы зерна и оси наклона. Расчет проводился методом молекулярной статики с использованием МПА потенциалов межатомного взаимодействия. Установлено, что зернограничные напряжения характеризуются отрицательными величинами для границ зерен с малыми избыточными объемами и примерно линейно возрастают с увеличением избыточного объема. Показано, что возрастание

зернограничных напряжений связано с уменьшением среднего координационного числа атомов, тогда как пары близко расположенных атомов в ядре границы зерна обуславливают отрицательный вклад в зернограничные напряжения.

Цель работ [74, 75] заключалась в изучении динамики атомной структуры вблизи границ зерен наклона общего типа в ГЦК металлах в условиях температурно-силовых воздействий. Исследования проводились методом молекулярной динамики в приближении парного потенциала. Оказалось, что при углах разориентации больше 15° - 16° границу необходимо рассматривать как единую дефектную область, находящуюся в состоянии растяжения. Эта область ограничена с двух сторон областями сжатия. Миграция границ происходит посредством согласованных вихревых смещений атомов. Зернограничная диффузия осуществляется за счет миграции атомов вдоль ядер зернограничных дислокаций и циклической перестановки атомов, а также цепочек смещения атомов в сторону соседней дислокации. Наличие трех различных механизмов миграции атомов определяет отклонение от закона Аррениуса.

Наличие трех механизмов миграции атомов по границам зерен было так же обнаружено в работах [76, 77], в которых проводились исследования процессов структурной перестройки вблизи границ зерен наклона в трехмерном кристалле интерметаллида Ni_3Al . Показано, что все термоактивируемые процессы осуществлялись преимущественно посредством перемещений атомов никеля по их подрешеткам в сверхструктуре. При этом ближний порядок нарушался слабо. При высоких температурах в процесс миграции включались атомы алюминия, однако их траектории перемещений были незначительными. При введении вакансий в бикристалл различие в коэффициентах диффузии атомов никеля и алюминия возрастает с ростом концентрации вакансий. Но при введении внедренных атомов, различие в коэффициентах диффузии оказывалось значительным при любых концентрациях внедренных атомов.

В настоящее время компьютерные модели используются не только для расчета структуры ГЗ, но и для определения различных процессов, происходящих на границах. Так, например, в работе [78] компьютерный эксперимент проводился

с целью исследования механизмов зернограничного скольжения в ОЦК-железе. А в работе [79] исследовалась стресс-индуцированная миграция класса простых малоугловых ГЗ. Авторы отмечают, что подвижность границ, изученных в данной работе, зависит от субъекта дислокационной структуры и обратно пропорциональна разориентации. А в работе, [80] для выяснения механизмов, контролирующих процессы проскальзывания и миграции нескольких типичных симметричных ГЗ наклона в бикристалле Al рассчитана энергия обобщенных зернограничных дефектов упаковки с использованием методов *ab initio* и молекулярно-динамического моделирования. Показано, что относительное смещение соседних зерен при определенных направлениях частичных сдвигов сопровождается консервативной миграцией ГЗ в направлении, перпендикулярном плоскости ее плоскости. Авторы работы [81] использовали молекулярно-динамическое моделирование как обоснование адекватности своей модели, в которой исследуется двойственность содержания дислокаций границами зерен. А в работе [82] те же авторы исследуют атомную структуру ГЗ в меди и их взаимодействия с вакансиями и самодиффузию. При этом они использовали разные методы моделирования, такие как молекулярная статика, молекулярная динамика, Монте-Карло и др.

В работе [83] моделирование было использовано для исследования структуры и энергии симметричных и асимметричных ГЗ наклона в меди и алюминии. Получены зависимости энергии от угла разориентации, построены атомные конфигурации асимметричных ГЗ, в которые включены как элементы симметричных границ, так и островки атомного несоответствия. Например, в границах с осью разориентации [110] были обнаружены структурные элементы, характерные для границ с осью разориентации [111]. Зависимость зернограничной энергии от угла разориентации получена так же в работе [84]. В ней были исследованы атомные структуры симметричных ГЗ наклона в ГПУ кристаллах, определены четыре вида границ, обладающих минимальной энергией. Показано, что эти границы состоят из одинаковых структурных элементов, а ГЗ с

промежуточными углами разориентации содержат один из структурных элементов близлежащих когерентных границ.

1.4 Экспериментальные и теоретические исследования энергии границ зерен

Полная энергия кристалла складывается из суммы кинетической, обменной, корреляционной и электростатической энергии [85]. Каждое слагаемое зависит от геометрии решетки, и любое искажение решетки увеличивает ее энергию. В бикристалле это изменение связано с нарушением идеального расположения атомов в приграничной зоне. В общем случае поверхностная энергия межзеренной границы равна избыточной энергии, отнесенной к единице площади границы. Атомы, находящиеся в узлах общих для обеих решеток, вносят наименьшие искажения в решетку. Минимален и их вклад в поверхностную энергию. Последнее предположение строго не доказано. Однако существует множество экспериментальных свидетельств того, что такие границы имеют аномально низкую энергию.

Суммируя экспериментальные данные, Копецкий с соавторами [13] пришли к выводу, что специальные границы в чистых металлах можно расположить следующим образом в порядке возрастания энергии: медь – Σ_3 , 11, 9, 17_o , 13_T , 5; алюминий – Σ_3 , 11, 17_o , 9; ниобий – Σ_3 , 11, 17_o , 9, 19_o , 13_T . Такой вывод был сделан при анализе частоты образования ГЗ. Высокая частота образования границы в стабильной структуре поликристалла свидетельствует о том, что она имеет низкую энергию.

Гораздо сложнее вопрос об энергии произвольных границ, т.е. со случайными значениями Θ . С одной стороны энергии таких границ не должны сильно отличаться друг от друга, с другой стороны их структура все же является дискретной. Поэтому возникают сомнения в том, что зависимость $E(\Theta)$ в промежутках между специальными разориентировками должна быть плавной.

До 90-х годов прошлого века предполагалось, что зависимость $E(\Theta)$ выглядит в виде кривой с провалами, соответствующими специальным ГЗ, так как

показано на рис. 1.4.1. Такие кривые можно обнаружить, например, в работах [83, 84]. Однако к настоящему времени проведено немало исследований, в которых глубокие провалы в области специальных разориентировок отсутствуют. Более того часть границ специального типа вообще не выражены на энергетических кривых.

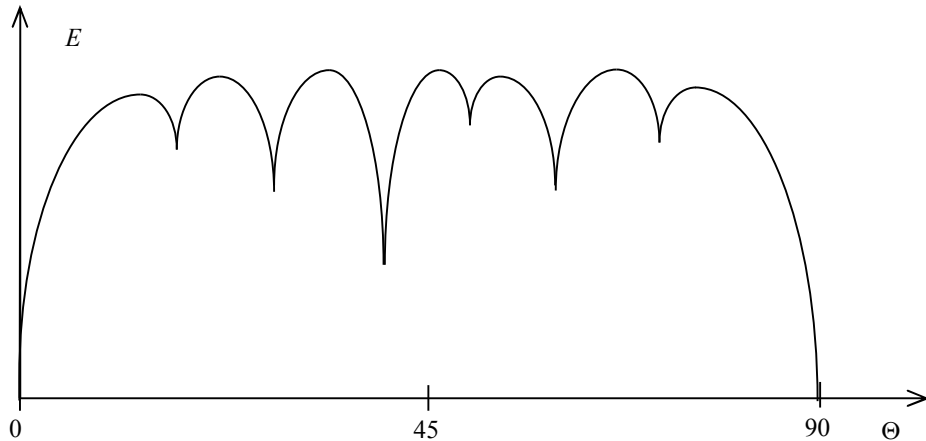


Рис. 1.4.1 Схематическое изображение зернограничной энергии в зависимости от угла разориентации.

Существует два основных экспериментальных метода определения абсолютных значений зернограничной энергии: метод Херринга и метод Маллинза. Первыми указали на возможность сравнения удельных свободных энергий различных межзеренных границ в одном и том же образце путем измерения равновесных углов между тремя границами, которые пересекаются вдоль одной линии Чалмерс и Смит [9] (рис. 1.4.2).

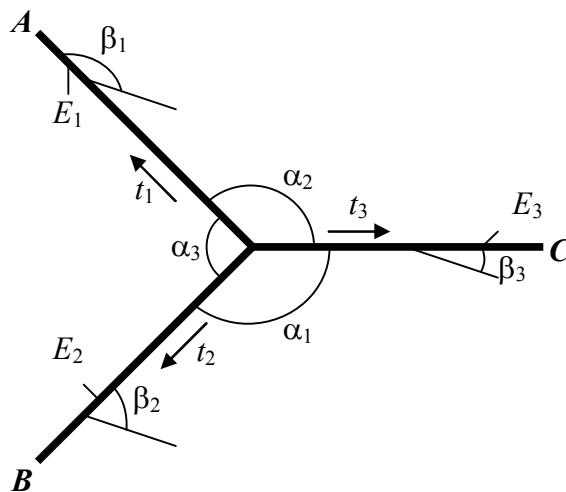


Рис. 1.4.2 Стык трех границ A , B и C в равновесном положении.

Было показано, что при условии независимости энергии границы от ее ориентации к стыку трех границ применимо соотношение, получаемое из анализа элементарного треугольника сил. Херринг обобщил этот подход, распространив его на случай поверхностей раздела, энергия которых зависит от ориентации, и вывел условие, соответствующее абсолютному минимуму полной поверхностной энергии относительно любых возможных смещений стыка [9, 86]. Он показал, что равновесие стыка трех границ выражается уравнением

$$\sum_{i=1}^3 \left[E_i \vec{t}_i + [\vec{t}_i \times \vec{s}] \frac{\partial E_i}{\partial \beta_i} \right] = 0 \quad (1.4.1)$$

где $s = [\vec{t}_1 \times \vec{t}_2]$. Здесь, как видно из рис. 1.4.2, \vec{t}_i – векторы, лежащие в плоскости соответствующих границ перпендикулярно вектору \vec{s} , который лежит вдоль линии пересечения границ и перпендикулярен плоскости чертежа. Углы β_i – характеризуют ориентацию границ, $\partial E_i / \partial \beta_i$ – члены, связанные с наличием вращающего момента, обусловленного зависимостью энергии границы от ее ориентации. Когда слагаемые $\partial E_i / \partial \beta_i$ пренебрежимо малы, равновесные значения углов связаны с поверхностными натяжениями границ выражением

$$\frac{E_1}{\sin \alpha_1} = \frac{E_2}{\sin \alpha_2} = \frac{E_3}{\sin \alpha_3} \quad (1.4.2)$$

Экспериментальные исследования по приведенной выше методике свидетельствуют о том, что вращающие моменты во многих случаях действительно пренебрежимо малы. Однако измерения вращающих моментов связаны с определенными трудностями, так как необходимо определить шесть неизвестных (E_i и $\partial E_i / \partial \beta_i$) при наличии всего трех уравнений (1.4.2). Поэтому решение уравнений (1.4.2) требует введения некоторых упрощений или принятия предположений, которые иногда оказываются неверными.

Например, авторы работы [87] пришли к выводу о невозможности определения по формуле (1.4.2) энергии специальных ГЗ в высокочистом алюминии. В данной работе было рассмотрено расщепление границы Σ_9 на две границы Σ_3 с различной ориентацией плоскости границы. Из анализа полученных

данных авторы заключают, что решение уравнения Херринга применительно к тройным стыкам, содержащим хотя бы одну специальную границу, приводит к нереальным значениям E_i и $\partial E_i / \partial \beta_i$. В работе [88] энергия, рассчитанная по формуле (1.4.2) оказалась даже отрицательной, что возможно связано с тем, что соотношение Херринга корректно лишь для границ общего типа, энергия которых практически не зависит от ориентации.

Метод Маллинза заключается в определении энергии границы, выходящей на поверхность. Исследуемые поликристаллические образцы подвергают длительному термическому травлению. Под действием граничного напряжения на поверхности в местах выхода границы образуются канавки, при этом форма канавок приобретает равновесную форму (рис. 1.4.3). Величины углов α_1 , α_2 и α_3 соответствуют относительным величинам энергии свободной поверхности и границы. Обычно принимается, что поверхностная энергия изотропна, так что образующиеся канавки имеют симметричную форму. Однако во многих сообщениях говорится об отклонении от симметрии.

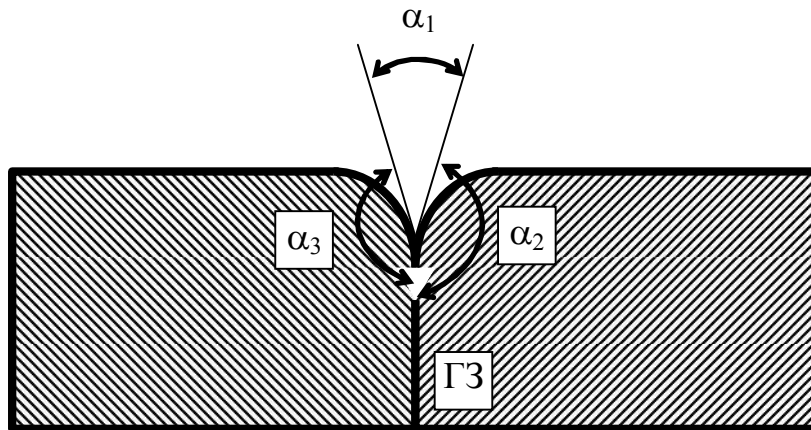


Рис. 1.4.3 Схематическое изображение поверхности кристалла в методе Маллинза.

Точность метода Маллинза зависит главным образом от точности измерения двугранного угла α_1 у дна канавки, что само по себе достаточно сложно. Например, в работе [89] рассмотрено образование поверхностного рельефа в ниобии при электропереносе. Авторы отмечают, что существует два типа границ, резко различающихся по травимости. Исследование формы широких

канавок (~150 мкм) при увеличении до 2000 позволило установить, что они представляют собой цепь пор, расположенных хаотично или с некоторой периодичностью. Было показано, что ширина канавки термического травления определяется в основном типом границы: на специальных границах всегда формировались узкие канавки (~10 мкм), около 40% границ общего типа являлись местами активного порообразования. Корреляции между направлением «широких» границ и направлением тока обнаружено не было. Иногда форма канавки существенно изменялась на одной и той же границе.

Из вышесказанного следует, что метод Маллинза работает корректно при наличии симметричных границ, перпендикулярных поверхности образца, т.к. в этом случае образуется канавка симметричной формы.

Достаточно точный метод измерения относительных величин энергии по форме частиц, выделяющихся на ГЗ, предложен Мори с соавторами [90]. Метод был использован для меди, содержащей частицы SiO₂. В этом методе измеряется двугранный угол α между поверхностью ГЗ и межфазной поверхностью частицы и вычисляется относительная величина энергии ГЗ:

$$\frac{E_{ГЗ}}{E_{МГ}} = 2 \cos \alpha = 2 \cdot \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \quad (1.4.3)$$

где $E_{ГЗ}$ – энергия ГЗ и $E_{МГ}$ – энергия межфазной границы, a и b – наибольший и наименьший размер частиц SiO₂. Для применения этого метода требуется изотропность межфазной поверхности между матрицей и частицей. Измерения относительной энергии для границ кручения [90] и наклона [91] показали отчетливое уменьшение энергии в области углов, соответствующих специальным разориентациям.

Уменьшение энергии в области специальных разориентировок показала методика, предложенная в работах [92, 93]. Суть метода заключалась в изучении когерентного поворота монокристаллических шариков, спеченных с монокристаллической подложкой. На монокристаллическую подложку насыпали монокристаллические шарики и подвергали отжигу. При этом шарики спекались с подложкой, образуя плоскую границу АВ, как показано на рис. 1.4.4.

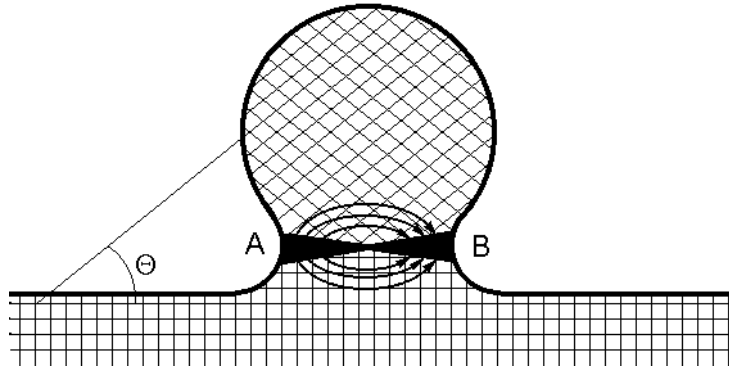


Рис. 1.4.4 Схема границы зерен АВ, образованной спеканием монокристаллического шарика и плоской монокристаллической подложки.

Если зернограничная энергия имеет провалы в области специальных границ, то при повороте шариков на угол $d\Theta$ из исходного положения в положение, отвечающее специальной границе, ее энергия понизится на dE . Поворот такого рода можно осуществить за счет диффузии атомов из области А в область В. Движущей силой указанного процесса является уменьшение энергии границы. Скорость поворота шариков $d\Theta/dt$ зависит от градиента энергии вблизи специальных границ [93]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{24 \cdot D \cdot \Omega}{\pi \cdot kT \cdot x^3} \cdot \frac{dE}{d\Theta} \quad (1.4.4)$$

где D – коэффициент объемной самодиффузии, Ω – атомный объем, x – радиус шейки между шариком и подложкой.

Из приведенных выше примеров следует, что экспериментальное определение энергии ГЗ не только достаточно сложны, но и приводят иногда к неверным результатам. Поэтому большое значение имеют теоретические расчеты энергии границ зерен. Наиболее точные расчеты могут быть выполнены с применением первопринципных методов, так как энергия дефекта существенным образом зависит от электронного строения атомов, образующих его. Однако из-за больших трудностей первопринципных расчетов имеется ограниченное число таких работ.

Таблица 1.4.1 Расчетные значения энергии ГЗ

Тип ГЗ	Ось	Материал	$E_{\text{мин}}, \text{Дж/м}^2$		$E_{\text{макс}}, \text{Дж/м}^2$		$E_{\text{ср}}, \text{Дж/м}^2$	Источник
				Σ		Σ		
спец. накл.	[100]	алюминий	0,161	5	0,260	17		[6]
спец. накл.	[100]	медь	0,805	41	1,455	73		[94]
	[111]		0,667	3	1,153	7		
спец. накл.	[100]	алюминий	0,278	41	0,373	29	0,341	[95]
		никель	0,866		1,353		1210	
		Ni ₃ Al:	0,938		1,434		1,260	
спец. круч.	[100]	кремний		5			0,482	[42]
общие накл. и круч.	[100]	α -железо	1,300		1,600			[46]
	[110]					~0,700		
	[100]	молибден	1,300		1,600			
	[110]					~1,000		
спец. круч.	[111]	алюминий		3			0,0173	[96]
			0,189		0,247			
спец. круч.	[100]	золото	0,404	37	0,517	73		[43]
спец. накл.	[110]	никель	0,021	3	1,22	27	~1,000	[97]
спец. накл.	[100]	алюминий					~0,480	[83]
	[110]					~0,350		
	[100]	медь					~0,810	
	[110]					~0,760		
спец. накл.	[100]	никель					1,204	[98]
	[110]					0,846		
	[111]					1,072		
спец. накл.	[100]	α -железо	0.986	5				[99]
	[110]		0.262	3				
			1.146	9				
общие накл. и круч.	[110]	алюминий					~0,590	[100]

В большинстве теоретических исследований по границам зерен используются парные эмпирические и многочастичные потенциалы взаимодействия атомов. Как правило, изучение границ общего типа и специальных ГЗ проводится отдельно. Данные по энергиям границ общего типа

приведены в монографии [10]. Следует отметить, что, несмотря на качественно подобную структуру ГЗ, получаемую с использованием разных потенциалов, абсолютные значения энергии существенно зависят от вида потенциала. Поэтому при расчетах энергия играет роль параметра, используемого для сравнения вероятности образования дефектов или сопоставления расчетов с данными других авторов. Как отмечают многие исследователи, относительные величины энергии достаточно адекватно описывают свойства ГЗ. Тем не менее, в большинстве работ приводятся именно абсолютные значения энергии. Данные по энергиям приведены в таблице 1.4.1.

1.5 Статистика границ зерен

Еще одним косвенным методом определения зернограничной энергии является статистическая оценка. В равновесном состоянии наиболее вероятно образование границ с низкими значениями энергии. Таким образом, по частоте образования тех или иных границ возникает возможность судить об их энергии.

В литературе существует немало данных по статистике границ зерен. Однако большинство из них касается металлов с кубической решеткой. Авторы работы [101] исследовали границы зерен в железе и молибдене электронно-микроскопическим методом. Установлено, что количество специальных разориентировок, образующих РСУ, мало. Для железа обнаружено девять разориентировок, близких ($\pm 2^\circ$) к специальным: $\Sigma 9$ (две); $\Sigma 13a$; $\Sigma 17a$; $\Sigma 13b$ (три); $\Sigma 15$; $\Sigma 19a$. Для молибдена их было шесть: $\Sigma 5$ (две); $\Sigma 13a$; $\Sigma 25a$; $\Sigma 13b$; $\Sigma 21b$. Наблюдаемые специальные разориентировки не отвечают в большинстве случаев наиболее плотноупакованному РСУ. В подавляющем большинстве проанализированных случаев для любых разориентировок зерен ГЗ были смешанного типа и лишь две – наклона. Во многих случаях при разориентировках зерен почти совпадающих с РСУ не было обнаружено каких бы то ни было линейных дефектов, хотя, согласно теоретическим представлениям, они должны содержать сетку зернограничных дислокаций.

Рыбин с соавторами экспериментально определяли наборы разориентировок трех материалов на основе молибдена [102] после рекристаллизационного отжига. Выявлен ряд особенностей. Так, в частности, для всех материалов, зафиксированных в эксперименте, углы Θ занимают весь возможный интервал минимальных разориентировок для кубических кристаллов ($0^\circ \div 62,6^\circ$). Равномерность распределения по разориентировкам для разных материалов различна. В одном – равномерная, во втором – преобладают большеугловые границы, в третьем – преобладают малоугловые границы. Доля малоугловых границ ($\Theta < 15^\circ$) значительна. Для разных материалов она изменяется от 14% до 65%. Оси относительных разориентировок достаточно равномерно заполняют стереографический треугольник. В спектре разориентировок отсутствовали границы с $\Sigma 11$, а в двух из трех представленных, кроме того, отсутствовали границы $\Sigma 3$; 7; 9; 19.

Авторы работы [103] исследовали алюминий высокой и технической чистоты. Сравнение полученных в эксперименте ансамблей между собой и с модельным показало, что все они имеют ряд особенностей. Спектр разориентаций лежит в пределах от самых малых до самых больших углов. Наиболее существенное различие спектров находится в области малых $\Theta \leq 20^\circ$ и предельных $\Theta \geq 55^\circ$ разориентаций. Практически во всех случаях доля малоугловых разориентаций оказалась существенно больше, чем в модельном распределении: для чистого алюминия в 4-5 раз, а для алюминия технической чистоты в 5-12 раз. Оси поворота более или менее равномерно распределены в стандартном стереографическом треугольнике. Подобные результаты были получены в работе [104]. Авторами экспериментально измерены разориентировки ГЗ поликристалла в магнезии, полученного горячим прессованием. Большая доля ГЗ наклона имела малый угол разориентации, особенно тех, ось разориентации которых была [110]. Из всего ансамбля наиболее часто встречались ГЗ с осью разориентации [100], причем, как правило, асимметричные ГЗ встречались, по крайней мере в два раза чаще, чем симметричные для каждой разориентации.

В особо чистом алюминии при отжиге суммарная доля границ близких к специальным ($\Sigma \leq 25$) монотонно возрастает с 9% до 36%. При этом основной вклад в это увеличение вносят границы $\Sigma 3$ и $\Sigma 9$ [103]. Если эти границы не учитывать при расчете суммарной доли близких к специальной, то обнаруживается та же тенденция, что и в алюминии технической чистоты, в котором по ходу развития рекристаллизационных процессов резко уменьшаются как парциальная, так и суммарная доля границ близких к специальным. Причем такая тенденция касается и границ $\Sigma 3$.

На основании экспериментальных результатов как прямых, так и косвенных авторы работы [105] делают вывод о том, что лишь границы $\Sigma 3$ проявляют себя как специальные вплоть до температуры плавления. Границы с более высокими значениями Σ остаются специальными лишь до некоторой конечной температуры. Угловой интервал существования специальных границ уменьшается с ростом Σ .

В работе [106] проводилась аттестация границ зерен в мелкозернистом никроме X20H80 промышленной чистоты, претерпевшем первичную рекристаллизацию электронно-микроскопическим методом. Оказалось, что распределение углов разориентировок сильно отличается от хаотического спектра. Отчетливо видны максимумы, связанные с границами $\Sigma 3$ ". Спектр имеет явно дискретный характер, некоторые разориентировки, например, малоугловые вообще отсутствуют. Распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике отличается от хаотического. Более трети осей сгруппировано около полюса $\langle 111 \rangle$, что авторы связывают с большой долей границ $\Sigma 3$.

Аттестация зернограницных ансамблей в алюминии и молибдене высокой чистоты [107] показали, что спектры разориентировок границ совпадения, отвечающих $\Sigma \geq 99$, $\Sigma \geq 199$ и $\Sigma \geq 999$ подобны хаотически распределенному спектру, причем подобие увеличивается с ростом максимального значения Σ . Однако для всех представленных спектров доля границ $\Theta \leq 35^\circ$ в спектре границ совпадения

больше, чем в хаотически распределенном спектре, а доля границ с $45^\circ \leq \Theta \leq 55^\circ$ меньше.

В работе [106] методами электронной микроскопии установлено, что в ГЦК-сплаве Ni_3Fe со средним размером зерна 40 мкм в состоянии с ближним порядком доля специальных границ от их общего числа составляет 0,3, а в состоянии с дальним порядком – 0,4. В сплаве с ближним порядком специальные границы имеют $3 \leq \Sigma \leq 11$, в сплаве с дальним порядком – $3 \leq \Sigma \leq 33$. Среди специальных границ в обоих состояниях сплава преобладают границы $\Sigma 3$, их доля составляет 0,2. При термообработке, приводящей к упрочнению, происходит переориентация части зерен с границами общего типа, а также фасетирование части границ общего типа.

В ряде работ [30, 109-111] аттестация границ зерен в кубических кристаллах показала, что в равновесной структуре поликристаллов высокой чистоты присутствует большое число специальных границ с малыми значениями Σ ($\Sigma 3$, $\Sigma 11$). Они были плоскими, при этом их ориентация соответствовала наилучшему сопряжению соседних зерен, либо имели ярко выраженную фасетчатую структуру. Однако границы $\Sigma 5$ и $\Sigma 7$ в равновесной структуре отсутствуют.

Анализируя экспериментальные данные по статистике разориентировок в кубических кристаллах, авторы работы [112] выделили три группы материалов, в каждой из которых распределение специальных ГЗ по параметру Σ идентично: специальные ГЗ, являющиеся пластинчатыми двойниками (медь, никель, нихром, нержавеющая сталь); специальные ГЗ, являющиеся угловыми двойниками (алюминий); специальные ГЗ, образованные в результате случайной встречи зерен со специальными разориентировками (железо, молибден, ниобий).

Автор работы [113] на примере нихрома рассмотрел механизмы образования спектров разориентировок границ зерен. Показано, что если преобладает множественное двойникование, то формируется спектр, где доля границ $\Sigma 3$ не превышает 40%; если происходит расщепление границ зерен, то образуется спектр, в котором доля границ $\Sigma 3$ составляет около 70%.

В работе [114] методами дифракционной электронной микроскопии исследованы сплавы с ближним и дальним порядком со сверхструктурой $L1_2$. В сплавах с ближним порядком (Ni_3Fe , Pd_3Fe) углы разориентации соседних кристаллов распределены в пределах: для границ общего типа – $15^\circ \div 60^\circ$, специального типа – $38^\circ \div 60^\circ$ ($\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$ и $\Sigma 11$). Оси разориентации равномерно распределены в стереографическом треугольнике. Доля специальных границ составила $20\% \div 26\%$, а оси разориентации близки к кристаллографическим направлениям $[110]$ и $[111]$. При фазовом переходе сплавов статистическое распределение границ изменяется. Появляются новые границы, как общего, так и специального типа. Изменяется соотношение этих границ, как по параметру Σ , так и по энергиям. В сплаве Ni_3Fe увеличивается доля спецграниц с $\Sigma > 11$, а в сплаве Pd_3Fe – двойников $\Sigma 3$.

Используя метод обратного электронного рассеяния в сочетании со сфокусированным ионным пучком авторы [115] изучали разориентировки в образцах аустенитной стали с высоким содержанием марганца. Относительные распределения площади ГЗ и их энергии оказывали сильное влияние как на плоскости ориентации границ зерен, так и разориентации. ГЗ с плоскостью ориентаций (111) и низкой энергией встречались чаще по сравнению с другими границами. Наиболее часто наблюдались симметричные границы кручения $\Sigma 3$, которые также имели наименьшую энергию. В среднем, относительные площади различных типов ГЗ были обратно пропорциональны их энергии.

Температура значительным образом влияет на свойства специальных границ. Так, в работе [116] показано, что при высоких температурах энергия некоторых специальных ГЗ соизмерима с энергией границ общего типа. При низких температурах специальные границы становятся физически выделенными. Это проявляется тем в большей степени, чем ниже температура [105]. Значительная доля границ как общих, так и специальных ориентирована вдоль плотноупакованных плоскостей. Например, в монографии [117] авторы утверждают, что доля таких границ достигает 80%. Там же говорится о том, что

ГЗ общего типа бывают как симметричными, так и асимметричными. Специальные границы в подавляющем большинстве случаев симметричны.

Авторы работы [118] провели сравнительные исследования эволюции структуры и спектра разориентировок границ зерен субмикроструктурного молибдена при свободном отжиге и в условиях ползучести при температуре 1023 К. Установлено, что изменения в спектре разориентировок ГЗ наблюдаются одновременно с миграцией границ. Диффузия никеля по границам зерен при отжиге приводит к увеличению в зернограничном ансамбле специальной ГЗ $\Sigma 17$. В условиях ползучести зернограничные диффузионные потоки атомов никеля способствуют превращению малоугловых границ в большеугловые и увеличению угла разориентировок большеугловых границ. А в работе [119] они исследовали влияние отжигов и деформаций на спектр разориентировок субмикроструктурного никеля. Установлено, что увеличение доли большеугловых границ зерен в зернограничном ансамбле происходит в основном за счет образования двойников отжига. Облучение поверхности субмикроструктурного молибдена импульсным пучком электронов в режиме отсутствия плавления [120] приводит к формированию в объеме градиентной структуры, причем на плотность дефектов, величину напряжения и спектр разориентировок оказывает влияние температура облучения.

Эволюция зернограничного ансамбля в никеле при ползучести и в процессе инициированной диффузией меди миграции ГЗ изучались в работах [121, 122]. Установлено, что при малых степенях деформации наблюдается распад двойниковых границ зерен $\Sigma 3$ с образованием специальных границ зерен $\Sigma 9$ и $\Sigma 27$. Показано, что с увеличением степени деформации происходит существенный рост малоугловых разориентировок, сопровождающийся снижением доли спецграниц вследствие их взаимодействия с решеточными дислокациями. В процессе миграции отдельные участки границ зерен общего типа смещаются в положения, соответствующие разориентировкам спецграниц. Это приводит к формированию в никеле зернограничного ансамбля с содержанием специальных ГЗ выше 70%. Изменение зернограничного ансамбля при фазовом переходе

наблюдали авторы работы [123]. Ими была исследована зеренная структура сплава Ni_3Mn в состояниях с ближним и дальним атомным порядком, возникающим при фазовом переходе $A_1 \rightarrow L_{12}$. Установлено, что в процессе упорядочивающего отжига происходит образование новых границ общего типа, уменьшение доли ГЗ специального типа и увеличение доли спецграниц с параметром $\Sigma > 11$.

При итерационной термомеханической обработке увеличение плоских границ с низкими индексами связано с их низкой энергией [124]. Плоскости разориентации этих ГЗ были в основном $\{110\}$ и $\{111\}$. Основным отличием между контрольными и обработанными образцами является увеличение относительных площадей границ зерен $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, причем границы $\Sigma 3$ в подавляющем большинстве были когерентными двойниками.

Из приведенных примеров следует, что энергетические зависимости для границ зерен имеют сложный характер. Частота появления тех или иных границ существенным образом зависит от многих параметров, таких как вид предварительной обработки образцов, наличие примесей, размеры зерен и т.д.

1.6 Влияние ГЗ на физико-механические свойства поликристаллов

Тот факт, что ГЗ влияет на поликристаллические свойства материалов не вызывает в настоящее время сомнений. Это связано с тем, что границы, как самостоятельный дефект, обладают определенными свойствами, а так же с тем, что они активно взаимодействуют с другими дефектами кристаллов.

1.6.1 Взаимодействие ГЗ с дефектами

Уже довольно давно различными экспериментальными методами, например [125-127], было показано, что межзеренные границы действуют как источники и стоки вакансий. К настоящему времени экспериментально также установлено, что эффективность действия границ как источников (стоков) вакансий зависит от типа границ: произвольные границы являются высокоэффективными источниками (стоками) даже при малом химическом потенциале вакансии, а специальные ГЗ при таком потенциале не действуют как стоки [128]. Однако при очень высоком

химическом потенциале даже когерентные двойниковые границы становятся источниками (стоками) вакансий, хотя их эффективность меньше, чем у произвольных границ [126]. Сток вакансий на границе зерен обнаружен экспериментально по отсутствию в зоне, прилегающей к границе призматических петель и тетраэдров дефектов упаковки [129]. Образование призматических петель и тетраэдров дефектов упаковки связано с конденсацией избыточных вакансий [86].

В работе [63] методами компьютерного моделирования рассмотрен процесс взаимодействия вакансий со специальными границами зерен. Показано, что взаимодействие вакансий с ГЗ существенно зависит от атомной структуры ГЗ. Обнаруженные на ГЗ чередования областей растяжения и сжатия приводят к осциллирующей зависимости энергии взаимодействия вакансии от расстояния до границы. Энергия взаимодействия вакансии с ГЗ отрицательна, т.е. граница является стоком вакансий. Авторы работ [71, 72] методами компьютерного моделирования с использованием метода погруженного атома изучали энергию образования и энергию активации миграции вакансий в специальных границах наклона [001] в никеле. Показано, что энергия образования вакансии во всех исследованных границах не зависит от приложенного внешнего напряжения, но объем и энтальпия образования могут значительно изменяться. Кроме того, высокие приложенные напряжения и дальнедействующие напряжения зернограницных дислокаций не оказывают существенного влияния на энергию активации миграции вакансий. А в работе [130] они исследовали смешанные границы с компонентами наклона и кручения, содержащие клиновые дисклинации. Показано, что в области ядра дисклинации энергия вакансий может существенно отличаться от значений, характерных для бездефектной границы.

Явление сегрегации инородных атомов на границах зерен – одна из наиболее «старых» областей исследований, связанных с межзеренными границами. Интерес к этой проблеме обоснован тем, что зернограницные сегрегации оказывают большое влияние на многие свойства материалов и, в первую очередь, на механические свойства и разрушение. Равновесная сегрегация

сосредотачивается в слое, ненамного превышающем кристаллографическую ширину самой границы. Это положение подтверждается прямыми экспериментальными данными, полученными в частности, методом оже-электронной спектроскопии для разных материалов [131]. Благодаря развитию метода оже-электронной спектроскопии удалось обнаружить сильную зависимость от разориентировки зерен для зернограничных сегрегаций олова [132]. Знак взаимодействия ГЗ с примесями всегда один – все примеси притягиваются к границе. При этом вблизи границы образуются области свободные от вакансий [129]. Авторы работы [133] отмечают анизотропный характер сегрегации фосфора по границам зерен в сплаве Fe-0.6%P. Кроме того наблюдалось, что с уменьшением угла разориентации ГЗ количество сорбированных атомов фосфора снижается. Уменьшение сегрегации на ГЗ при увеличении давления было отмечено в [134], в которой авторы проводили исследование системы Cu-Vi методом оже-электронной микроскопии.

В нанокристаллических материалах сегрегация точечных дефектов на ГЗ играют ключевую роль в определении структурной стабильности. В работе [135] была исследована сегрегация кислородных вакансий вблизи ГЗ $\Sigma 3(112)[110]$ в SrTiO_3 с использованием теории функционала плотности. Авторы обнаружили, что кислородные вакансии сегрегируют по направлению к границе, предпочитая находиться в пределах следующего слоя ближайших соседей. Сегрегация и захват кислородных вакансий в первом слое к ГЗ объясняются большими локальными искажениями. Авторы [136] исследовали влияние температуры и легирующего элемента на деформацию нанокристаллических бинарных сплавов Al с сегрегацией по границам зерен Ti, Co или Mg. Обнаружено, что введение Co по ГЗ оказывает упрочняющее действие, сегрегация Mg по границам сильно препятствует миграции границ, но способствует развитию ЗГП. В сплаве Al-Ti миграция границ происходит активно, а напряжения течения близки к значениям, характерным для чистого Al.

Автор цикла работ [137-139] по зернограничной сегрегации, изучая бинарные системы с ограниченной растворимостью, пришел к выводу, что в

большинстве случаев зона зернограничной сегрегации составляет не более десяти межатомных расстояний, что принципиально отличает ее от неравновесной, где ширина зоны сегрегации составляет нескольких микрометров. Когда концентрация растворенного вещества в ГЗ достигает значения, соответствующего величине объемной растворимости, на границах происходит образование комплексов, состав которых совпадает с составом объемной фазы. Образование адсорбционных комплексов на ГЗ отмечается и в работе [140]. Авторы рассмотрели процесс зернограничной сегрегации в предположении, что в границе возможно образование ассоциатов состава, соответствующего ближайшему по фазовой диаграмме химическому соединению. ГЗ рассмотрена как двухкомпонентная смесь атомов А и В, которые могут находиться в свободном и связанном состояниях. Показано, что взаимодействие атомов в ГЗ, приводящее к образованию комплексов, несмотря на отсутствие сегрегации, приводит к обогащению ГЗ атомами примеси. Формирование выделений на ГЗ в сплаве Fe-Cu были исследованы методами Монте-Карло и молекулярной динамики [141]. Авторы сообщили, что при малом размере зерен распад в объеме подавлен, а обогащенные Cu выделения образуются преимущественно на ГЗ. Размер и состав выделений существенно зависят от типа ГЗ – мелкие выделения образуются вблизи малоугловых границ, а более крупные на ГЗ общего типа и тройных стыках.

Исследование сорбции водорода в интерметаллидах V_2TiNi , V_2TiCo , V_2TiPd с симметричной границей наклона $\Sigma 5(310)$ и поверхностью (310) показало [142], что энергия сорбции водорода зависит от его локального окружения. В целом водород на границах раздела предпочитает позиции, обогащенные титаном, тогда как энергия сорбции водорода в позициях, обогащенных металлом, уменьшается с заполнением электронами d -оболочки второго компонента сплава. В алюминии сегрегация множества атомов водорода вдоль ГЗ исследована с помощью расчетов из первых принципов с учетом характеристик ГЗ. Показано, что сегрегация водорода затруднена вдоль низкоэнергетических ГЗ. С увеличением сегрегации водорода вдоль границы энергия когезии уменьшается и

приближается к нулю без уменьшения энергии сегрегации [143]. Растворенные атомы водорода препятствуют движению связанных ГЗ независимо от их структуры, что в основном связано с тем, что значительно изменяет локальные атомные структуры границ [144]. При высоких концентрациях реакция границ на деформацию сдвига меняется. Кроме того, обнаружено, что водород может способствовать генерации вакансий за счет усиления взаимодействия дислокаций с ГЗ.

Емалетдинов в рамках физической модели зернограничных квазидислокаций изучал процессы поглощения и рождения решеточных дислокаций границами зерен. [145]. Был рассмотрен процесс зарождения решеточных дислокаций в ГЗ в ультрамелкозернистом материале с размером зерен менее одного микрометра. Расчеты показали, что при низкотемпературной деформации условия зарождения дислокаций определяются дальнедействующими полями напряжений. Для высокотемпературной деформации дислокация несоответствия может расщепляться на несколько дислокаций с близкодействующими полями напряжений.

Авторы работы [146] предложили теоретическую модель, описывающую испускание частичных дислокаций границами зерен в нанокристаллических металлах при пластической деформации. В рамках модели частичные дислокации испускаются при движении зернограничных дисклинаций. Показано, что при уменьшении размера зерна испускание его границами частичных дислокаций становится более предпочтительным по сравнению с испусканием полных решеточных дислокаций. Ими же рассмотрены энергетические характеристики трансформаций ансамбля зернограничных дислокаций на тройных стыках границ зерен [147]. В рамках модели тройные стыки границ зерен выступают в роли препятствий для скольжения зернограничных дислокаций. Накопление разностных дислокаций в тройных стыках дает эффект упрочнения и инициирует внутризеренное решеточное скольжение. При достижении векторами Бюргерса разностных дислокаций критических значений происходит испускание решеточных дислокаций в прилегающие зерна, которое сглаживает эффект

упрочнения. А в [148] показано, что прямоугольные скользящие полупетли расщепленных дислокаций, сгенерированные границами зерен в нанокристаллическом алюминии, зарождаются на скользящих петлях решеточных дислокаций, поджатых внешним напряжением к границам зерен.

В работе [149] методом автотеневой микроскопии рассмотрен процесс разрушения по границам зерен. Выяснилось, что на ориентировку данной фасетки разлома влияет цепь из четырех предшествующих фасеток, как "по ходу", так и вдоль фронта трещины. А в [150] исследовано влияние распределения дислокаций в границах заторможенного двойника на зарождение микротрещин в его вершине. Рассматривались скопления с различным суммарным числом дислокаций, а также различным соотношением чисел дислокаций в верхней и нижней границах двойников. Установлено, что условие образования микротрещин в вершине двойника существенно зависит от соотношения числа дислокаций в его границах. В пределе оно совпадает с условием зарождения трещины в вершине изолированной двойниковой границы с таким же суммарным числом дислокаций.

К настоящему времени накоплены многочисленные экспериментальные доказательства, например, [151] того, что, по крайней мере, на начальной стадии пластической деформации поликристаллов границы зерен служат основными источниками дислокаций. Опубликовано множество электронно-микроскопических фотографий, на которых видны дислокации, частично расположенные в зерне, а частично в границе. Такие конфигурации, которые можно трактовать как свидетельства выхода решеточных дислокаций из границ в бездислокационный кристалл, типичны для самых разных металлов и сплавов [10]. Эффективным механизмом размножения решеточных дислокаций с границ зерен является механизм деформационного фасетирования. Это явление, предсказанное теоретически в работе [34], было впоследствии обнаружено экспериментально [152].

В зависимости от предварительной обработки поликристалла и условий испытания границы могут либо облегчать, либо затруднять зарождение микротрещин и их последующее развитие. При низких температурах образование

микротрещин происходит по механизму заторможенного пластического сдвига. Межзеренные границы являются эффективными препятствиями на пути распространения хрупких внутрикристаллитных трещин [153-155]. Однако границы зерен не только затрудняют, но во многих случаях облегчают процессы образования и распространения хрупких трещин. Рассмотрение имеющегося экспериментального материала [7, 156] показывает, что, по-видимому, случаи межзеренного разрушения обусловлены небольшим числом вполне конкретных микромеханизмов образования и роста трещин. В работах [157, 158] предложена модель, описывающая влияние миграции ГЗ на рост трещин. Показано, что миграция ГЗ затрудняет рост трещин и, таким образом, приводит к увеличению трещиностойкости деформируемых материалов. Подтверждение этому факту обнаружено экспериментально в работе [159], в которой электронно-микроскопическое исследование тонких пленок показало, что дислокационные стенки в двойниковой ГЗ противостоят распространению микротрещин.

1.6.2 Диффузия

Явление преимущественной диффузии по границам зерен известно давно. Однако большое влияние на развитие наших представлений о структуре границ оказало положение о том, что скорость диффузии по границам зерен зависит от степени разориентации. Уже первые исследования в этой области [160] позволили установить, что в случае границ наклона типа [100], преимущественное направление диффузии в значительной степени зависит от угла разориентации. Максимальная интенсивность наблюдается при $\Theta = 45^\circ$, причем полученные зависимости являются несимметричными.

Современные исследования направлены на детальное изучение диффузионных процессов, происходящих на ГЗ. Например, в работе [161] проводилось исследование в сплаве Mo-5%Ni, покрытого никелем после отжига при температуре 1373 К. Электронно-микроскопические исследования по определению типа ГЗ на молибдене после отжига в условиях диффузионного контакта с никелем показали, что все проанализированные границы, на которых

наблюдали дислокации и дислокационные стенки, являются границами общего типа. Этот факт указывает на то, что границы специального типа имеют меньшую диффузионную проницаемость, чем границы общего типа.

Чувильдеев в ряде работ [162-164] разработал модель деформационно-стимулированной диффузии по неспециальным большеугловым границам зерен. В основе модели лежат развитые ранее автором представления об определяющем влиянии свободного объема на их структуру, термодинамические и кинетические свойства. Автор показывает, что величина свободного объема существенным образом влияет на коэффициент зернограницной самодиффузии.

В более поздних работах [165-169] он вместе с соавторами рассмотрел целый ряд дополнительных условий, влияющих на зернограницную диффузию. В частности, в [165] предложена модель, позволяющая описывать изменения энергии активации зернограницной самодиффузии и диффузионной проницаемости границ при наложении гидростатического давления. В [166] рассмотрено влияние примесей на коэффициент зернограницной диффузии. Получены выражения, связывающие энергию активации и коэффициент зернограницной диффузии сплава с величиной объемной концентрации примеси. В [167] построена модель, объясняющая наблюдаемую экспериментально зависимость коэффициента зернограницной диффузии от скорости сверхпластической деформации. В работах [168, 169] изучены микромеханизмы зернограницного возврата при отжиге после деформации, а в [170] при высоких и низких температурах. В последние годы работы по диффузии под руководством Чувильдеева В.Н. обращены к изучению субмелкозернистых материалов содержащих ГЗ в неравновесном состоянии [171-174].

Исследование диффузии неравновесных ГЗ можно так же обнаружить в работах [175-177]. В [175] предложены модели зернограницной диффузии, обусловленной неравновесностью границ. Показано, что увеличение избыточной энергии неравновесных границ приводит к увеличению количества диффузианта, проникающего в образец, а в [176] авторы утверждают, что изменение фазового состояния реализуется локально в области ГЗ, и достигнутое состояние

замораживается после смещения границы в силу различия скоростей объемной и зернограницной диффузии. Растворение зернограницных пор при низкотемпературном отжиге [177] приводит к эмиссии вакансий из пор в ГЗ и увеличению свободного объема. Как следствие, изменяется и коэффициент зернограницной диффузии D_{GB} . Установлено три стадии: для первой стадии характерно медленное увеличение D_{GB} ; вторая стадия характеризуется резким увеличением D_{GB} ; третья стадия характеризуется медленным процессом уменьшения D_{GB} . В процессе интенсивной пластической деформации ГЗ так же находятся в неравновесном состоянии

Эффект ускорения ползучести поликристаллов никеля в условиях диффузии серебра обнаружен в работе [178]. А в [179] рассмотрены механизмы генерации неравновесного избыточного объема в границе зерна при пластической деформации. Показано, что совместное протекание внутрезеренной и межзеренной деформации приводит к значительному увеличению коэффициента зернограницной диффузии по сравнению со случаем внутризеренной диффузии.

Сотрудники института физики металлов УрО РАН Клоцман, Кайгородов с соавторами опубликовали целую серию работ [180-183] под общим названием «Закономерности межкристаллитной диффузии кобальта в поликристаллическом вольфраме». В ней рассмотрены теоретическое описание диффузии замещающих атомных зондов [180], экспериментальное исследование диффузии [181], механизм отсоса замещающих атомных зондов при низких температурах [182] и механизм отсоса замещающих атомных зондов при высокой температуре межкристаллитной диффузии [183]. Модель Гольдштейн-Фишера межкристаллитной диффузии модифицирована путем введения зоны отсоса, которая характеризуется коэффициентами диффузии, много большими объемных коэффициентов диффузии. Проведено обсуждение высоко и низкотемпературной частей аррениусовской зависимости. В частности коэффициенты отсоса могут быть определены на высокотемпературном участке, а на низкотемпературном – концентрация свободных вакансий обеспечивает достаточно высокую диффузионную подвижность атомов даже при температуре $0,18T_{пл}$.

Авторы работы [184] исследовали диффузию сурьмы по объему и по границам зерен в бикристаллах меди, содержащих симметричную границу наклона $\langle 100 \rangle$ с углом разориентировки от 20° до 37.2° . Исследования проведены в температурном интервале $480 \div 580^\circ\text{C}$. Показано, что ориентационная зависимость произведения коэффициента обогащения, ширины ГЗ и коэффициента зернограницной диффузии немонотонна и имеет максимум для специальной границы $\Sigma 5(013)[100]$. Эффективная энергия активации зернограницной диффузии изменяется от 70 кДж/моль для специальной границы до 140 кДж/моль для границы общего типа. В работе [185] были проведены экспериментальные исследования диффузии атомов серебра в сплаве $\text{Cu}-0.2\text{at}\%\text{Ag}$. Аррениусова зависимость зернограницной диффузии атомов серебра оказалась в пределах погрешности и идентична самодиффузии атомов меди. Экспериментальное изучение самодиффузии в никеле различной чистоты (99,6 и 99,999мас.%) [186] показало, что диффузионная ширина ГЗ сравнима с параметром решетки никеля.

Авторы [187, 188] исследовали механизмы зернограницной диффузии методом молекулярной динамики. В [187] показано, что вакансионный механизм осуществляется за счет столкновения двух потоков коллективных атомных смещений, смещающих навстречу друг другу мигрирующий атом и вакансию. В [188] проведен расчет энергии активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al в зависимости от температуры и угла разориентации. Для сравнения применялось два типа потенциалов межатомного взаимодействия: парный (Морзе) и многочастичный (Клери-Розато). Показано, что энергия активации зернограницной диффузии вследствие подключения дополнительных диффузионных механизмов растет с температурой. Обнаружены три температурных диапазона с различными значениями энергии активации, а зависимость Аррениуса имеет три линейных участка. В других исследованиях, например [189], использовавших метод молекулярной динамики, зависимости Аррениуса имеют всего один линейный участок.

В работе [190] проведено исследование из первых принципов диффузии водорода по специальной ГЗ $\Sigma 5(310)[001]$ в молибдене. Показано, что водород остается в свободном объеме границы и кинетически предпочитает диффундировать в пустом пространстве вдоль.

1.6.3 Пластическая деформация

Разработка способов целенаправленного создания в поликристаллических материалах структурно-фазовых состояний, отвечающих максимально высокой пластичности, является актуальной практической проблемой. К важнейшим достижениям в этом направлении относится обоснование положения об определяющей роли состояния ГЗ в реализации структурной сверхпластичности металлов и сплавов.

Важность влияния межзеренных границ на механические свойства поликристаллов обусловлена, прежде всего, зернограничным проскальзыванием (ЗГП) и миграцией границ. Под зернограничным проскальзыванием обычно понимают смещение одного зерна относительно другого вдоль общей поверхности границы. ЗГП – механизм деформации, специфический для поликристаллов и играющий важную роль в обеспечении их механических свойств. Его появление характерно для высокотемпературной деформации, но имеются сообщения о наблюдении смещения по границам и при низких температурах [9, 10].

История развития проблемы ЗГП достаточно подробно изложена в ряде книг и обзоров [9, 191]. Различают два вида ЗГП [192]. Во-первых, «истинное» или собственное проскальзывание, которое происходит независимо от внутризеренной деформации. Кроме того, выделяют две разновидности собственного ЗГП: «чистое» и проскальзывание, развивающееся совместно с внутризеренным скольжением. В целом для “чистого” ЗГП характерны следующие черты:

- неравномерность проскальзывания по границе, сопровождающаяся генерацией дислокаций [193];

- упрочнение при проскальзывании [193, 194];
- зависимость скорости проскальзывания от кристаллогеометрических параметров границы (скорость ЗГП для спецграниц на порядок ниже, чем для границ общего типа [195]);
- энергия активации близка к энергии активации зернограничной диффузии [194, 195];
- при высоких напряжениях «чистое» ЗГП происходит совместно с аккомодационным, которое уменьшает чувствительность скорости ЗГП к приложенному напряжению, увеличивается энергия активации ЗГП [194].

Для собственного ЗГП, совместного с внутризеренным скольжением характерна та же движущая сила, что и для «чистого» ЗГП, но здесь на закономерности «чистого» ЗГП накладываются эффекты взаимодействия ГЗ и решеточных дислокаций.

Второй процесс, который называется наведенным или аккомодационным проскальзыванием, по отношению к внутризеренной деформации является вторичным и связан с необходимостью устранения возникающих на границах несовместностей пластической деформации соседних зерен. Многие экспериментальные факты однозначно свидетельствуют, что значительная часть наблюдаемого в опытах проскальзывания обусловлена внутризеренной деформацией [7, 9, 191, 196, 197]. Собственное межзеренное проскальзывание не имеет такого фундаментального экспериментального обоснования. Тем не менее, в его пользу свидетельствуют косвенные доказательства, в том числе современные представления о строении большеугловых границ. Существует мнение, что ЗГП осуществляется за счет движения зернограничных дислокаций. Природа зернограничных дислокаций, их вектор Бюргерса, механизмы движения по ГЗ по-прежнему остаются недостаточно изученными [12, 198, 199].

Исследования последних лет в отношении влияния ГЗ на пластическую деформацию тем или иным образом связаны с ультрамелкозернистыми и нанокристаллическими материалами. В работе [200] предложена теоретическая модель неравновесных большеугловых ГЗ в нанокристаллических и

ультрамелкозернистых материалах. Показано, что утолщение границы за счет согласованного движения неравновесных дислокаций выгодно. Микромеханизм зарождения деформационных двойников под действием высоких механических напряжений, представляет собой последовательное расщепление зернограницных дислокаций на решеточные частичные и сидячие зернограницные дислокации [201], причем зарождение двойников энергетически выгодно и может осуществляться без энергетического барьера. Решеточные дислокации, выпускаемые тройным стыком, скользят по зерну и поглощаются противоположной ГЗ, где они диссоциируют на зернограницные дислокации [202], при этом имеет место, выраженное деформационное упрочнение, связанное с процессами аккомодации и связанным с ними образованием дисклинаций на тройных стыках ГЗ. Как показало экспериментальное исследование [203], движение индивидуальной границы в виде полупетли сопровождается ее фасетированием. Миграция ГЗ является эффективным механизмом пластичности при отсутствии активности дислокаций [204]. Ускорение миграции границ через сдвиговое нормальное движение сильно зависит от наличия дефектов в частности вакансий. В работе [205] определено, что вакансии служат в качестве энергетически выгодных мест для зарождения разрывов ГЗ, тем самым вызывая миграцию их, связанную со сдвигом.

Пластическая деформация не только определяет движение ГЗ, но и меняет сами границы. В работе [206] методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии исследованы структура границ зерен и их параметры в сплаве Ni_3Fe с ближним и дальним атомным порядком на разных стадиях пластической деформации. Обнаружено, что атомное упорядочение приводит к уменьшению пластифицирующего эффекта от двойников $\Sigma 3$, увеличению плотности зернограницных дефектов, ослаблению их аннигиляции в процессе деформации. А в [207] определено, что в процессе отжига происходит локальное превращение границ общего типа в специальные.

Особенности структурных трансформаций в ГЗ нанокристаллических металлов при сдвиговых нагрузках проведен в молекулярно-динамических

исследованиях [208, 209]. В [208] обнаружено, что движение ГЗ имеет скачкообразный характер и сопровождается быстрым падением внутренних напряжений, а в [209], что ГЗ может смещаться в боковом и перпендикулярном направлении к направлению сдвига. Трансформация структуры границ может так же происходить в результате релаксации неравновесных ГЗ [210, 211].

1.6.4 Плавление по границам зерен

Достигнутое понимание кристаллического строения ГЗ позволяет по-новому посмотреть на перестройку структуры ГЗ под действием таких факторов, как температура. На более высоком уровне знаний может рассматриваться вопрос о существовании и особенностях фазовых переходов на ГЗ, в частности, переход из твердого в жидкое состояние, которое называют зернограничным плавлением. Зернограничное плавление многократно исследовалось как экспериментальными, так и теоретическими методами. Например, компьютерное моделирование плавления ГЗ $\Sigma 11$ начинается не на самой границе, а в толще зерна [212]. В работе [213] граница зерна отмечается как особая зернограничная фаза, плавление которой имеет свои отличия от плавления в толще кристалла. Авторы [214] наблюдали особую жидкоподобную фазу в системе Cu-Bi, а в [215] определили коэффициенты диффузии атомов меди и висмута вблизи ГЗ, которые оказались на два порядка выше, чем в объеме при той же температуры. Это дало им повод сделать вывод, что данная аморфная фаза является жидкостью. Работа [216] была посвящена изучению зернограничного плавления в широком диапазоне углов разориентации на двухмерной модели. Оказалось, что большеугловые границы плавилась при температуре ниже температуры объемного плавления. Наоборот, малоугловые границы при температуре объемного плавления содержали жидкие участки, окружающие дислокации, разделенные мостиками твердой фазы. Тем не менее, до настоящего времени в этом вопросе еще не достигнуто ясности. Имеется неоднозначность и в понимании самого термина «зернограничное плавление» [11]. В ряде работ под зернограничным плавлением понимают плавление области ГЗ, тогда как зерна находятся в твердом состоянии. Иногда

под зернограничным плавлением понимают снижение температуры плавления поликристалла в целом, обусловленное наличием межзеренных границ.

1.6.5 Наноструктурные состояния

Исследования последних лет в области влияния ГЗ на пластические свойства поликристаллов связаны в основном с материалами, размеры зерен которых составляют порядка нескольких нанометров. Такие материалы называют нанокристаллическими (НКМ). НКМ обладают рядом специфических свойств. Основные различия физико-механических свойств нанокристаллов и поликристаллов приведены в работах [217, 218]. Авторы считают [217], что атомы, находящиеся вблизи ГЗ, в НКМ находятся в некотором четко выделенном «зернограничном состоянии». Однако различий в кристаллической структуре, так называемой зернограничной фазы, и зеренной фазы не обнаружено. В пользу этого утверждения свидетельствуют и результаты работы [167]. Авторы исследовали методом прямого разрешения просвечивающей электронной микроскопии многофазный сплав и нанокристаллическую медь. Оказалось, что межфазные границы представляют собой тонкий (до 2 нм) слой с разворотом кристаллической решетки от 2° до 70° , который можно рассматривать как отдельную зернограничную фазу.

О повышении прочности поликристаллов свидетельствует соотношение Холла-Петча для предела текучести σ и твердости H

$$\sigma = \sigma_0 + K_\sigma / \sqrt{d} \quad H = H_0 + K_H / \sqrt{d}, \quad (1.6.1)$$

где K_σ и K_H – коэффициенты, d – размер зерна, σ_0 и H_0 соответствуют пределу текучести. Соотношение Холла-Петча обусловлено тем, что границы зерен являются барьерами [147, 220] для движения дислокаций, а так же источниками [146, 221] и стоками дислокаций [222, 223].

Автор работы [224] определяет переход к нанокристаллическому состоянию, как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов. Статистический анализ взаимодействующих зернограничных дефектов показал, что уменьшение размеров зерен приводит к переходу от уединенных волн

сдвиговой неустойчивости к пространственно-периодическим структурам дефектов. В обзоре [225], посвященном росту зерен в поликристаллах, автор делает вывод, что структурные особенности наноматериалов существенным образом влияют на рост зерен. С одной стороны, наличие большого числа ГЗ и тройных стыков границ оказывает тормозящий эффект, а с другой увеличивает среднюю плотность энергии на единицу объема, что повышает движущую силу для процесса роста зерен по сравнению с обычными крупнозернистыми поликристаллами.

В [226] методом просвечивающей электронной микроскопии и с помощью сканирующего зондового микроскопа были исследованы образцы наноструктурного алюминия. Образцы подвергались осаждению атомов кислорода при высоких давлениях. Показано, что зернограничная сегрегация атомов кислорода стала прямым экспериментальным доказательством того, что зернограничные примеси играют решающую роль в определении микроструктуры, стабильности и деформационного поведения нанокристаллических металлов.

Теоретические расчеты, например в [227], также показывают существенное отличие свойств нанокристаллических материалов от крупнозернистых поликристаллов. В частности, используя асимптотический метод решения диффузионных уравнений и преобразование Лапласа, дано обобщение теории зернограничной диффузии на случай сильно меняющегося вблизи структурных ГЗ коэффициента объемной диффузии. Проведенный анализ измеряемой в диффузионном эксперименте слоевой активности на примере меди показал радикальное ее отличие от случая равновесных границ.

Авторы [228] рассмотрели влияние ГЗ на прочность и пластичность нанокристаллических сплавов в широком диапазоне температур. Эксперименты показали, что при температуре жидкого гелия реализуется высокая и максимальная для данного материала прочность. Данный результат авторы объясняют влиянием границ, которые являются наиболее сильным упорядочивающим фактором, повышающим сопротивление движению

дислокаций. При повышенных температурах, напротив, границы становятся подвижными, обеспечивая сверхпластичность материала. А в [229] показано, что с увеличением удельной протяженности ГЗ работа выхода электронов в никеле уменьшается. Кроме того, на значение работы выхода влияет состояние границ: переход ГЗ из неравновесного в равновесное состояние ведет к увеличению работы выхода электрона.

Крупномасштабное атомистическое моделирование нанокристаллического алюминия при растягивающей нагрузке показало [230], что образец роста зерен приводит к более высоким макроскопическим напряжениям по сравнению с мозаичными микроструктурами. Кроме того, наблюдается двойникование в нескольких зернах в отличие от почти полного отсутствия двойников в мозаичных микроструктурах.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

2.1 Методы моделирования и выбор объекта исследования

Безусловно, наипервейшей проблемой компьютерного моделирования является выбор потенциала межатомного взаимодействия. Как известно, исследование многочастичных систем может быть проведено с использованием трех различных подходов. В первом из них вид потенциальной функции межатомного взаимодействия находится из первых принципов, во втором взаимодействие считается парным и центральным, в третьем учитывается многочастичный характер взаимодействия атомов.

Конечно же, использование первопринципного подхода является наиболее предпочтительным с точки зрения достоверности полученных результатов. Учет всех особенностей электронной структуры металлов является непростой задачей [231, 232]. Он может быть проведен в рамках квантовой механики. Методы "*ab initio*" хорошо описывают свойства идеальных кристаллов: термодинамические характеристики, динамику решетки, взаимодействие примесей в идеальной решетке, диффузию, а также некоторые дефекты, например, точечные. Однако, при исследовании таких систем, как ГЗ возникают определенные трудности в связи со сложным распределением электронной плотности вблизи дефекта. В конечном счете, необходимо, как минимум, задавать исходную конфигурацию атомов. Учитывая это, первопринципный подход становится затруднительным при исследовании ГЗ. Таким образом, возникает необходимость выбора между парным и многочастичным характером взаимодействия.

Парные потенциалы являются эмпирическими, т.е. задаются с помощью простых функций с небольшим числом подгоночных параметров [233]. Коэффициенты выбираются таким образом, чтобы потенциал описывал определенный набор экспериментальных данных моделируемого кристалла. В этот набор включают обычно модули упругости, энергию сублимации, энергию образования вакансий, дисперсионные кривые и т.д.

Предположение о парном характере взаимодействия атомов само по себе не является очевидным. Нарушение соотношений Коши в металлах указывает на многочастичность взаимодействия атомов [234]. Данную проблему решает теория псевдопотенциала (ПП) [85]. В рамках этой теории удается построить модель, которая учитывает все существенные вклады в энергию кристалла при произвольном расположении ионов в пространстве.

Теория ПП основывается на трех физических предположениях [85]. Во-первых, используется приближение самосогласованного поля. Во-вторых, предполагается, что электронные состояния внутренних оболочек сильно локализованы, т.е. отсутствует их перекрытие. В-третьих, для расчетов энергии в зоне проводимости используется теория возмущения. Второе допущение ограничивает количество материалов, к которым можно применять данный метод.

В рамках теории ПП металл – это совокупность ионов, погруженных в газ почти свободных электронов. Электрон-ионное взаимодействие вызывает перераспределения электронов, что в свою очередь приводит к эффекту экранирования зарядов ионов. Эффективное электрон-ионное взаимодействие может быть рассчитано самосогласованным образом в предположении о линейном характере экранирования. Во втором порядке теории возмущения полную энергию, приходящуюся на ион в металле, можно записать в виде [85, 235]:

$$E = E_0 + E_1 + E_q + E_{bs}, \quad (2.1.1)$$

где E_0 – энергия свободных электронов, E_1 – энергия взаимодействия, обусловленная отличием ПП от кулоновского, E_q – электростатическая энергия, E_{bs} – структурно зависящая часть кинетической и потенциальной энергии электронов.

Потенциал парного взаимодействия не зависит от объема системы. Группируя в (2.1.1) все вклады, зависящие от объема и структуры, получают [236]:

$$E = E(V) + \frac{1}{2} \sum \phi(r_{ij}, V), \quad (2.1.2)$$

где $E(V)$ – часть энергии, зависящая только от объема системы.

Следует отметить, что выделение части энергии, зависящей только от объема системы, является представлением энергии многочастичных сил, слабо зависящей от деталей атомной конфигурации. Такое представление удобно, если кристалл является идеальным. В этом случае для расчета энергии кристалла требуется располагать значениями характеристической функции только в узлах обратной решетки. При расчете смещений атомов последнее соотношение не удовлетворяет требуемой точности. Данные обстоятельства указывают на необходимость учета высших порядков теории возмущений.

Существует немало работ, в которых проведено сравнение результатов, получаемых с использованием парных и многочастичных потенциалов [45, 46, 96, 237, 238]. В этих работах сделано заключение, что расчеты с применением парных потенциалов полностью способны обнаруживать общие закономерности атомной структуры ГЗ. Имеется хорошее качественное совпадение структуры ГЗ, рассчитанной с применением парных и многочастичных потенциалов. Например, в работе [239] проведено сравнение структуры специальной ГЗ $\Sigma 5(012)[100]$ и ГЗ общего типа с углом разориентации 30° с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клери-Розатто. Оказалось, что отличие положения атомов элементарной ячейки ГЗ составляет $0,0059 \div 0,0279 \text{ \AA}$ для специальной границы и $0,0147 \div 0,0401 \text{ \AA}$, что не превышает 0,01 от параметра решетки. Разность в значениях энергии при этом составила 6,5% и 7,2% соответственно. Кроме того, по мнению автора, при использовании потенциала Морзе, его действие целесообразно ограничить 3-ей координационной сферой, в то время как потенциал Клери-Розато требует учета атомов в пяти координационных сферах. Таким образом, для расчета потенциальной энергии, действующих сил и смещении атомов при молекулярно-динамической релаксации, число атомов расчетной ячейки возрастает с 42-х для парного потенциала до 78 для многочастичного, что значительно увеличивает время расчета, не увеличивая его точность.

В работе [188] проведены расчеты диффузионных характеристик ГЗ кручения с использованием тех же потенциалов (Морзе и Клери-Розатто). Показано, что значения энергии активации зернограничной диффузии, рассчитанные с помощью разных потенциалов, практически не отличаются при низких температурах. При высоких температурах это отличие составляет несколько процентов.

Учитывая сложность структуры ГЗ и необходимость проведения большого количества расчетов, было принято решение использовать в данной работе для большинства расчетов парный потенциал Морзе. Общий вид потенциала определяется выражением:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta \exp^{-\alpha r_{ij}} [\beta \exp^{-\alpha r_{ij}} - 2], \quad (2.1.3)$$

где D , α , β – параметры потенциальной функции взаимодействия двух атомов, находящиеся на расстоянии r_{ij} друг от друга. Первое слагаемое описывает отталкивание атомов, а второе – более мягкое притяжение. Параметры потенциальной функции Морзе, описывающие взаимодействие для ГЦК-металлов, находятся с помощью модифицированной методики Джирифалько-Вайзера [204, 205] из набора экспериментальных данных: по энергии сублимации, параметрам решетки и объемным модулям упругости чистых металлов [242-244]

$$E(a_0) = E_S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_{a=a_0} = 0 \quad (2.1.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_{a=a_0} = \frac{9a_0}{n} \cdot B$$

где E_S – энергия сублимации, E – энергия идеального кристалла в расчете на элементарную ячейку, a_0 – равновесный параметр решетки, $B = 1/3(C_{11} + 2C_{12})$ – модуль всестороннего сжатия, n – число атомов в элементарной ячейке. В таблице 2.1.1 приведены значения параметров для потенциала Морзе, использованных в работе.

Табл. 2.1.1 Параметры потенциала Морзе

Металл	$\alpha, \text{\AA}^{-1}$	β	$D, \text{эВ}$	$a_0, \text{\AA}^{-1}$
Al	1,02658	27,4979	0,318004	4,05
Au	1,40363	72,0919	0,452440	4,08
Cu	1,28245	36,7655	0,361103	3,61
Ni	1,36605	41,0494	0,470513	3,52

Для определения равновесного состояния многочастичных систем используются три основных метода: метод Монте-Карло, метод молекулярной статистики (МС) и метод молекулярной динамики (МД) [246-251]. При этом методом МС исследуют атомные конфигурации при низких температурах, тогда как метод МД применяют для исследования молекулярно-динамических характеристик твердых тел вплоть до температуры плавления.

Метод МС [246] используется для определения конфигурации атомов в положениях устойчивого или неустойчивого равновесия. Сущность метода состоит в том, чтобы минимизировать потенциальную энергию системы взаимодействующих частиц как функции координат, при этом минимуму потенциальной энергии соответствуют стабильные или метастабильные конфигурации атомов. Потенциальную энергию взаимодействия атомов можно описать уравнением

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \quad (2.1.5)$$

где $\Phi(|q_i - q_j|)$ – определяет потенциальную энергию взаимодействия атомов i и j . Минимизация функции многих переменных в методе МС обычно производится с помощью одного из численных итерационных методов. Если для построения очередной итерации используется m предыдущих шагов, то метод называют m -шаговым. Чаще всего используются одношаговые методы, однако, встречаются и нульшаговые и всешаговые. В последних для построения очередной итерации используется информация о всех предыдущих шагах. В зависимости от того, каков максимальный порядок производных от минимизируемой функции, различают методы нулевого, первого, второго и т.д. порядка. Методы нулевого

порядка называют также поисковыми методами. Наиболее часто используется метод градиентного спуска, который относится к методам первого порядка.

Метод МД – это метод, в котором эволюция системы взаимодействующих атомов отслеживается интегрированием их уравнений движения. Атомы и молекулы твердого тела, за исключением водорода и гелия, в методе МД рассматриваются как объекты классической механики. Действительно, длина волны Де Бройля при температуре T равна

$$\lambda = \frac{h}{p} \sim \frac{h}{\sqrt{3mkT}}. \quad (2.1.8)$$

Для ГЦК-металлов (Al, Cu, Au, Ni) λ составляет $0,2 \div 0,6 \text{ \AA}$, что на порядок меньше межатомного расстояния. Следовательно, квантовыми эффектами можно пренебречь.

Метод МД является тем методом, в котором можно проследить траектории движения атомов в некотором конечном интервале времени. Суть метода МД состоит в численном решении уравнений движения для системы, состоящей из конечного количества N тел на компьютере

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}). \quad (2.1.9)$$

где i – номер частицы, $\vec{F}_i(\vec{r})$ – сила, действующая на эту частицу, \vec{r}_i – радиус-вектор частицы, t – время, m_i – масса частицы. Начальные положения частиц обычно задаются в узлах кристаллической решетки. Задание начальных скоростей может быть осуществлено в соответствии с распределением Больцмана, но чаще всего модули скоростей задаются одинаковыми, а направления случайными. Многочисленные эксперименты показывают, что на протяжении всего нескольких десятков итераций система приходит к больцмановскому распределению. Таким образом, исходя из известного начального положения частиц и их скоростей, можно определить зависимость координат частицы от времени.

При использовании методов МД и МС возможна реализация трех видов граничных условий: жестких, гибких и периодических. При наложении жестких

граничных условий частицы, находящиеся в непосредственной близости от границы расчетного блока, фиксируются в узлах кристаллической решетки, либо в узлах искаженной решетки. Этот вид граничных условий привлекателен своей простотой и применяется для изучения дефектов, не создающих далекодействующих полей напряжений, например, точечных дефектов. Применение гибких граничных условий подразумевает перемещение атомов на границе в зависимости от смещения атомов внутри расчетной ячейки. Если в некотором из направлений по характеру задачи имеется период полной идентичности, то размер расчетной ячейки в этом направлении целесообразно выбрать равным этому периоду. При свободных граничных условиях на движение частиц не накладывается никаких ограничений. Применение периодических граничных условий предполагает, что если частица выходит за границы расчетной ячейки, то с другой стороны в нее входит такая же частица, с таким же импульсом.

Границы наклона в металлах являются традиционным объектом исследований методом математического моделирования. Однако, несмотря на значительный объем работ цельной теории границ зерен так до сих пор не существует. Отчасти это объясняется тем, что спектр границ очень велик. Различают, например, больше- и малоугловые, специальные и общие, симметричные и несимметричные. Зачастую исследователи ограничиваются каким-либо одним типом границ. Кроме того, структура ГЗ зависит от оси разориентации и плоскости залегания границы, чему имеется немало доказательств. Например, исследования симметричных ГЗ наклона с осью разориентации [110] в алюминии, NiO, MgO показывают, что энергия ГЗ с низким значением Σ зависит от ориентации зернограничной плоскости [38, 252, 253]. Наиболее известный пример влияния ориентации плоскости это двойниковые ГЗ в кристаллах с ГЦК структурой, возникающие при отклонении на шестьдесят градусов вокруг общей оси [111] – плоскость двойника (111) и (112). Влияние ориентации зернограничной плоскости на энергию ГЗ также было показано и для высокоугловой ГЗ в NiAl [254]. Низкое значение энергии является важным

признаком специальной ГЗ, поэтому ориентация плоскости ГЗ также определяет насколько ГЗ можно отнести к специальным. Главной же проблемой, возникающей при исследовании ГЗ, является сложность их структуры. Поэтому работа направлена на систематическое исследование структуры и термодинамики плоских (в основном симметричных) ГЗ с осями разориентации [100], [110] и [111]. Выбор данных осей обусловлен тем, что такие границы являются наиболее плотноупакованными, а, следовательно, обладая достаточно низкой энергией, чаще других встречаются в поликристаллах.

Конечно же, выбор разориентировок даже в этом случае является достаточно обширным. Поэтому, чтобы провести детальное исследование структуры и других характеристик, необходимо ограничиться небольшой выборкой. Кроме того, необходимо исследовать как общие, так и специальные границы. Таким образом, в работе из всего спектра разориентировок были выбраны границы общего типа с углами разориентации 10° , 30° и 50° по всем трем типам осей разориентации. Из всего спектра специальных границ были выбраны по три границы. В таблице 2.1.2 приведены границы специального типа с параметром $\Sigma \leq 53$. Жирным подчеркнутым шрифтом в них выделены те границы, которые исследовались более детально.

Выборка для более детального изучения специальных границ обусловлена следующими соображениями: углы разориентации захватывают всю область разориентировок спецграниц, параметр Σ имеет как большие, так и маленькие значения, период идентичности не превышает двадцати параметров решетки.

Это вовсе не означает, что исследованию границ с другими углами разориентации не уделяется никакого внимания. Наоборот, некоторые исследования просто невозможно проводить, ограничиваясь только отдельными границами. Так, например, в работе исследовалась энергия и свободный объем во всем диапазоне углов разориентации. При этом количество симметричных границ составляло около трехсот по каждой из осей, а количество асимметричных границ колебалось от 900 для оси разориентации [111] до 2025 для оси разориентации [100].

Табл. 2.1.2 Кристаллографические характеристики специальных ГЗ

Σ	hkl	$\Theta, ^\circ$	Σ	hkl	$\Theta, ^\circ$
Ось разориентации [110]					
<u>5</u>	<u>0 1 3</u>	<u>36.87</u>	<u>5</u>	<u>0 1 2</u>	<u>53.13</u>
<u>13</u>	<u>0 1 5</u>	<u>22.62</u>	13	0 2 3	67.38
17	0 1 4	28.07	17	0 3 5	61.93
25	0 1 7	16.26	25	0 3 4	73.74
29	0 2 5	43.60	29	0 3 7	46.40
37	0 1 6	18.92	37	0 5 7	71.08
41	0 1 9	12.68	41	0 4 5	77.32
53	0 2 7	31.89	53	0 5 9	58.11
Ось разориентации [110]					
3	1 1 1	109.47	3	1 1 2	70.53
9	1 1 4	38.94	9	2 2 1	141.06
<u>11</u>	<u>1 1 3</u>	<u>50.48</u>	11	3 3 2	129.52
17	2 2 3	86.63	17	3 3 4	93.37
19	1 1 6	26.53	19	3 3 1	153.47
<u>27</u>	<u>1 1 5</u>	<u>31.59</u>	27	5 5 2	148.41
<u>33</u>	<u>1 1 8</u>	<u>20.05</u>	33	4 4 1	159.95
33	2 2 5	58.99	33	5 5 4	121.01
41	3 3 8	55.88	41	4 4 3	124.12
51	1 1 10	16.10	51	5 5 1	163.90
Ось разориентации [111]					
<u>3</u>	<u>1 1 2</u>	<u>60.00</u>	37	3 4 7	50.57
7	1 2 3	38.21	<u>39</u>	<u>2 5 7</u>	<u>32.20</u>
13	1 3 4	27.80	43	1 6 7	15.18
19	2 3 5	46.83	49	3 5 8	43.57
<u>21</u>	<u>1 4 5</u>	<u>21.79</u>	57	1 7 8	13.17
31	1 5 6	17.90			

2.2 Геометрическая модель границ зерен на основе решетки совпадающих узлов

Как уже говорилось ранее, в 1949 г. появилась работа Кронберга и Уилсона [5], предполагавшая наличие у границ зерен периодической структуры, для описания которой была предложена модель решетки совпадающих узлов (PCY). В основе этой модели лежит простой геометрический принцип: при определенных параметрах разориентировки одного кристалла относительно другого часть узлов разориентированных решеток совпадает. При этом считалось, что граница, проведенная между такими кристаллами, обладает упорядоченной структурой и

имеет отличные от других ГЗ свойства. Параметр, характеризующий плотность узлов совпадения Σ равен отношению объема элементарной ячейки РСУ к атомному объему и имел на момент создания модели большое значение – чем он меньше, тем более выделенными свойствами должна обладать граница.

На рисунке 2.2.1 представлены два развернутых на угол $36,87^\circ$ кубических кристалла относительно оси $[100]$ при котором образуется ГЗ $\Sigma 5(013)$.

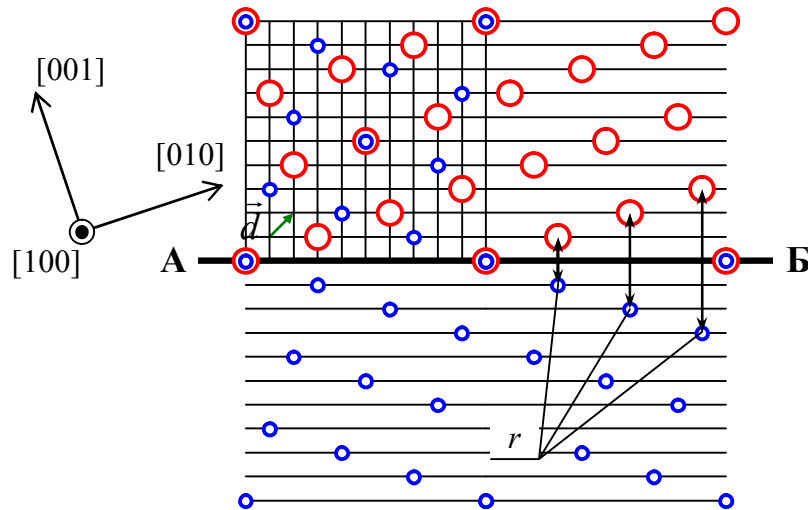


Рис. 2.2.1 Структура специальной ГЗ $\Sigma 5(013)[100]$ в модели РСУ

Как видно из рисунка, на каждые пять узлов элементарной ячейки приходится по одному совпадающему узлу. При это часть атомов вблизи ГЗ находятся на расстоянии r , отличающемся от равновесного. Изменение расстояния между атомами вблизи плоскости границы неизбежно ведет к увеличению потенциальной энергии атомов. Из рисунка также видно, что одни атомы находятся в стесненном состоянии (расстояние r меньше равновесного), а другие в разреженном состоянии (расстояние r больше равновесного). В связи с этим логично будет ввести величину r/r_1 (r_1 – радиус первой координационной сферы), показывающую степень сближения или отдаления атомов. Области ГЗ, где величина $r/r_1 < 1$, оказываются в напряженном состоянии сжатия, а $r/r_1 > 1$ – напряженном состоянии растяжения. С энергетической точки зрения атомы, находящиеся как в стесненном состоянии, так и в разреженном дают увеличение потенциальной энергии. В результате большинство границ в модели РСУ имеют высокие значения энергии. Например, в работах [61, 66, 83, 255] было показано,

что энергия ГЗ в модели РСУ на порядок отличается от экспериментально определяемой. Кроме того, ГЗ в данной модели не содержит избыточного объема, что так же противоречит современным представлениям о строении поликристаллов.

Наложение двух взаимно проникающих решеток образует характерный для данной границы узор. Если одну из этих решеток сместить по отношению к другой на вектор \vec{d} , то совпадающими станут другие узлы, а узлы, прежде совпадавшие, разделятся. При этом характерный узор останется таким же. Элементарные векторы трансляций, которые сохраняют узор неизменным, образуют вспомогательную решетку, называемую полной решеткой наложения (ПРН). Период ПРН меньше, чем период взаимопроникающих подрешеток, а также периода РСУ.

При построении ПРН не учитывается положение плоскости ГЗ в бикристалле. ПРН определяется только параметрами разориентации его частей. Проекции векторов ПРН на плоскость ГЗ определяют так называемую решетку зернограничных сдвигов (РЗС) [33, 34]. Очевидно, если плоскость границы является плотноупакованной плоскостью РСУ, то РЗС совпадает с ПРН. Во всех остальных случаях период РЗС меньше периода ПРН и ПРН является подрешеткой РЗС. Вспомогательные решетки ПРН и РЗС позволяют анализировать дефектную структуру границы, в частности энергетический рельеф на границе имеет периодичность, совпадающую с периодичностью этих решеток. Однако, это справедливо только в том случае, если амплитуда тепловых колебаний атомов не превышает периода данных вспомогательных решеток. В противном случае использование вспомогательных решеток не имеет физического смысла, поскольку существует максимальная температура, выше которой специальные ГЗ переходят в общие.

Произвольная ГЗ состоит из чередующихся участков «хорошего» совпадения, которое описывается в рамках модели РСУ, между которыми находятся участки «плохого» совпадения. Геометрическую конфигурацию таких границ можно определить с помощью метода так называемых нуль-решеток (0-

решетка) [32]. Она образуется совокупностью точек, через которые можно провести ось разориентации кристаллов, и состоит из так называемых эквивалентных позиций в кристалле, которые переводят одну решетку в другую. Причем эти «эквивалентные позиции» не обязательно совпадают с узлами решетки. 0-решетка существует при любых углах поворота кристаллов, но при специальных в некоторых из ее узлов лежат одновременно и совпадающие узлы.

Даже если угол разориентации ГЗ не соответствует границе в модели РСУ, ее атомная структура все равно повторяется с периодом, равным некоторому расстоянию между узлами, лежащими в плоскости границы. Эти участки можно рассматривать как элемент структуры границы, который получил название структурной единицы (СЕ) [256], а модель, в которой граница представлена набором таких структур – моделью структурных единиц. Тогда, если известно расположение атомов в каждой структурной единице, то известна и атомная структура всей границы. При малых отклонениях угла разориентации от специального, ГЗ имеет структуру перемежающихся участков, содержащих СЕ с участками плохого соответствия. В некоторых случаях участок границы определенной длины так же удобно рассматривать, как своеобразную структурную единицу [36]. В настоящее время считается, что при больших отклонениях угла Θ от специальных значений, ГЗ состоит из набора чередующихся СЕ специальных разориентировок, углы которых наиболее приближены к данному. Такая конфигурация вносит в приграничные слои упругие деформации дисклинационных диполей, но энергия такой границы может оказаться меньше, чем энергия границы, не разбитой на СЕ. Главной проблемой модели СЕ является то, что заранее сложно предсказать как структуру самих структурных единиц, так и порядок их следования.

2.3 Сдвиговая релаксация

Как следует из обзора литературы [6, 35, 39, 42], относительный сдвиг соседних зерен приводит к образованию стабильной атомной структуры границ. Витеком еще в 1968 году был предложен способ определения таких устойчивых

состояний [257]. Этот метод получил название метода построения энергетических γ -поверхностей. Данный метод заключается в том, что сопрягающиеся кристаллы сдвигают друг относительно друга на различные векторы \vec{R} , лежащие в плоскости ГЗ. Для каждого положения сдвига рассчитывается потенциальная энергия границы. Высокие значения энергии показывают неустойчивые, а минимумы энергии стабильные и метастабильные состояния. Энергетические поверхности для ГЗ общего и специального типа в алюминии приведены на рис. 2.3.1 и 2.3.2.

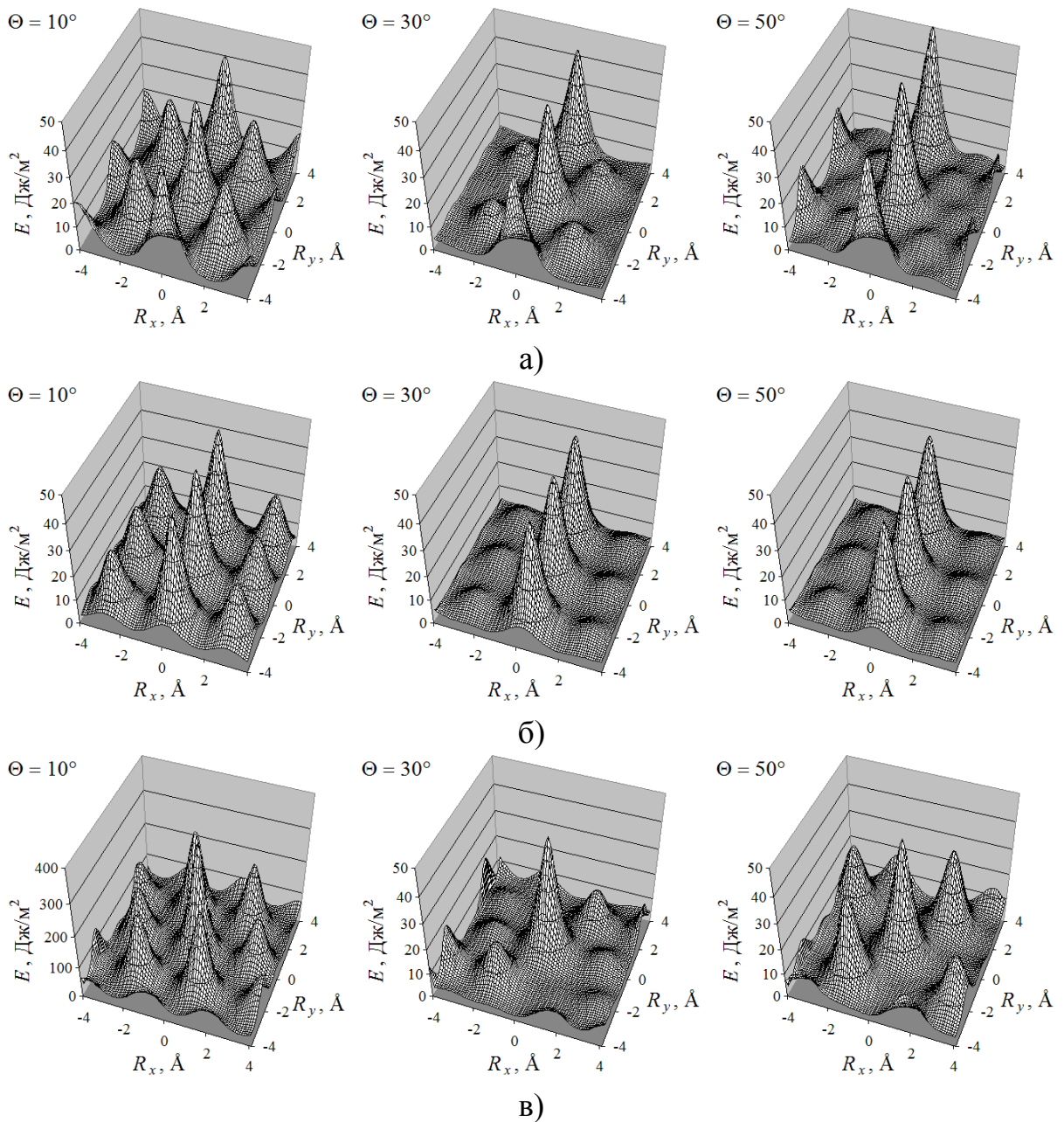


Рис. 2.3.1 Энергетические поверхности ГЗ общего типа в модели РСУ: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Данные поверхности были рассчитаны после построения границ в модели РСУ. Построение проводилось относительным сдвигом одного зерна относительно другого на параметр решетки ($a = 4,05 \text{ \AA}$) с шагом $0,1 \text{ \AA}$. Внешний вид поверхностей соответствует атомной структуре границ в данной модели. Минимумам соответствуют устойчивые состояния, а седловые точки характеризуют потенциальные барьеры перехода из одного стабильного состояния в другое. Максимумы энергии возникают при сближении атомов в процессе сдвига, расстояние сближения характеризуется высотой пика. Для всех исследованных границ общего типа (рис. 2.3.1) атомная структура в модели РСУ обладает высокой энергией, достигающей десятков джоулей на квадратный метр. Такая структура в реальности не может быть реализована, поскольку даже энергия свободной поверхности на порядок ниже этих значений. В табл. 2.3.1 приведены абсолютные значения энергии в модели РСУ, а так же энергии и компоненты векторов трансляции \vec{R} стабильных состояний.

Таблица 2.3.1 Стабильные состояния ГЗ общего типа в модели РСУ в алюминии

Ось	$\Theta, ^\circ$	$E_{\text{PCY}}, \text{ Дж/м}^2$	Стабильные состояния					
			S_1			S_2		
			$R_x, \text{ \AA}$	$R_y, \text{ \AA}$	$E, \text{ Дж/м}^2$	$R_x, \text{ \AA}$	$R_y, \text{ \AA}$	$E, \text{ Дж/м}^2$
100	10	43,4845	$\pm 2,0$	0,0	2,7384	0,0	$\pm 2,0$	3,0110
	30	40,8374	$\pm 2,3$	0,0	2,4782	0,0	$\pm 2,0$	2,6657
	50	48,9605	0,0	$\pm 2,0$	2,8044	$\pm 1,9$	2,0	4,3589
110	10	44,8019	1,6	$\pm 1,4$	2,9923	-1,4	$\pm 1,4$	2,9923
	30	40,8410	1,9	$\pm 1,4$	2,4871	-1,6	$\pm 1,4$	2,4871
	50	81,3025	1,8	$\pm 1,4$	4,7524	-1,5	$\pm 1,4$	4,7524
111	10	363,8551	$\pm 1,7$	$\mp 0,8$	33,6878	$\pm 1,3$	$\pm 0,8$	34,0077
	30	47,6068	$\pm 0,1$	$\pm 3,5$	2,0140	$\pm 1,9$	$\mp 1,4$	2,6158
	50	46,6632	$\pm 0,1$	$\pm 3,5$	2,3617	$\pm 1,8$	$\mp 1,2$	2,4224

Для простоты анализа рассматривались только стабильные состояния с минимальными значениями вектора трансляции \vec{R} . Символом S_1 обозначено ближайшее стабильное состояние с наименьшей энергией, S_2 – стабильное состояние, обладающее энергией выше, чем энергия состояния S_1 . Для границ с осью разориентации [110] состояния S_1 и S_2 имеют одинаковые значения энергии.

Из таблицы видно, что относительный сдвиг значительно понижает энергию. Однако эти значения достаточно велики по сравнению с экспериментальными значениями энергии. Похожая ситуация сохраняется и для большинства ГЗ специального типа (рис. 2.3.2). Однако можно заметить, что абсолютные значения максимумов энергии несколько ниже, чем для ГЗ общего типа. Кроме того, бессдвиговое состояние границы $\vec{R} = 0$ не отвечает наибольшему значению энергии.

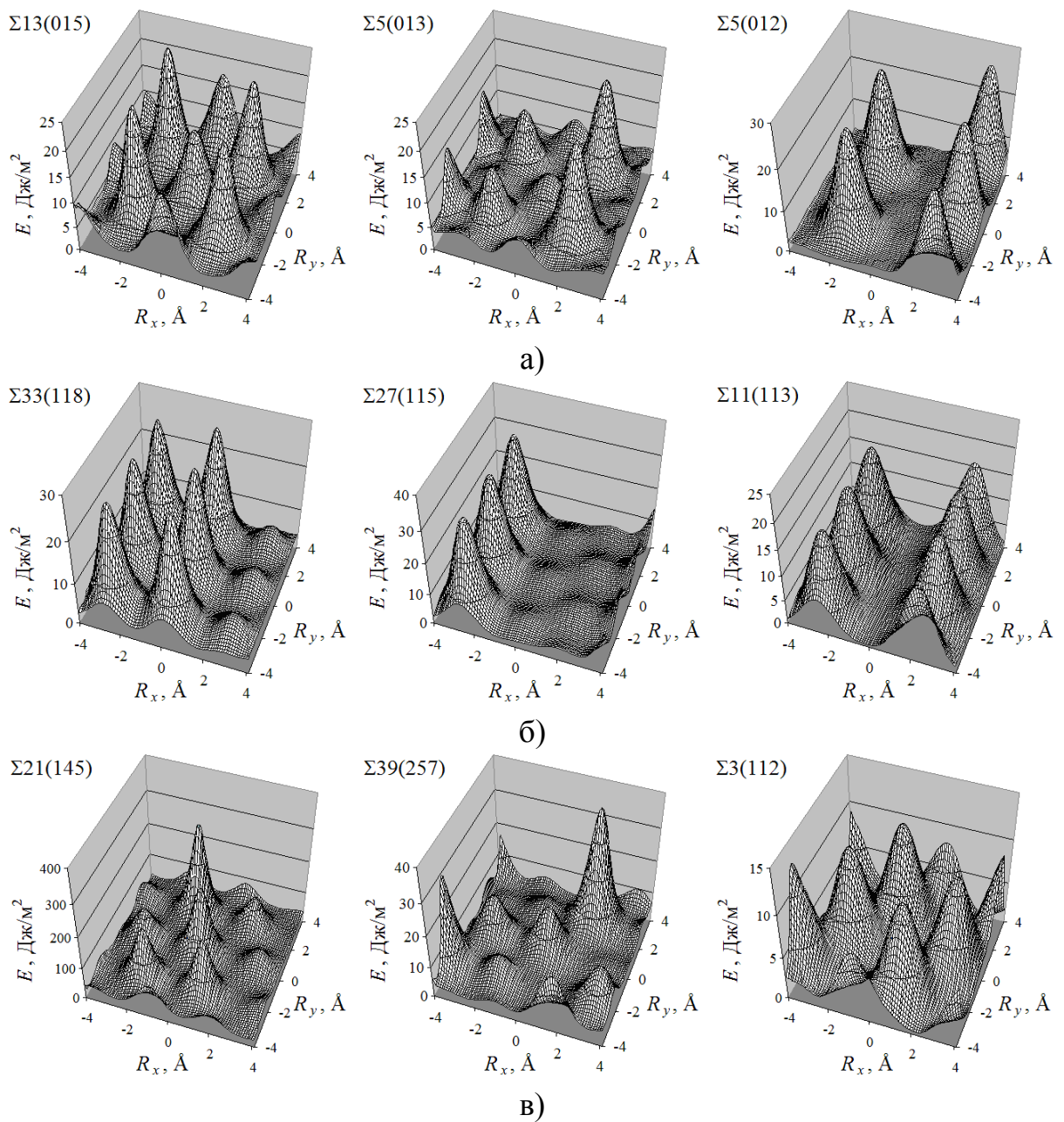


Рис. 2.3.2 Энергетические поверхности ГЗ специального типа в модели РСУ: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

В табл. 2.3.2 представлена энергия в модели РСУ и энергии с компонентами векторов трансляции \vec{R} стабильных состояний этих границ. В отличие от ГЗ общего типа не все специальные границы имеют высокие энергии в модели РСУ. Например, граница $\Sigma 11(113)$ в модели РСУ обладает наименьшей энергией, значение которой равно $0,4105 \text{ Дж/м}^2$, а граница $\Sigma 3(112)$ – $1,5661 \text{ Дж/м}^2$. Энергия состояний S_1 и S_2 имеет значения, которые более чем в два раза превышают экспериментально получаемые. Кроме того, положение минимумов не совпадает с узлами РЗС. Таким образом, сдвиг зерен оказывается не достаточным для получения стабильной структуры ГЗ как общего, так и специального типа.

Табл. 2.3.2 Стабильные состояния ГЗ специального типа в модели РСУ в алюминии

Ось	Σ	$E_{\text{PCY}}, \text{ Дж/м}^2$	Стабильные состояния					
			S_1			S_2		
			$R_x, \text{ \AA}$	$R_y, \text{ \AA}$	$E, \text{ Дж/м}^2$	$R_x, \text{ \AA}$	$R_y, \text{ \AA}$	$E, \text{ Дж/м}^2$
100	13	16,5931	0,0	$\pm 2,0$	2,5430	$\pm 1,9$	0,0	2,6566
	5	7,7732	0,0	$\pm 2,0$	2,4134	$\pm 1,6$	0,0	3,1249
	5	2,5700	-1,6	0,0	1,8124	2,9	$\pm 2,0$	1,8155
110	33	27,5675	1,8	$\pm 1,4$	2,5629	-1,3	$\pm 1,4$	2,8263
	27	4,6679	2,8	0,0	1,7605	-0,7	$\pm 1,4$	1,7743
	11	0,4105	-	-	-	-	-	-
111	21	234,148	± 2	∓ 1	28,9788	$\pm 0,9$	$\pm 1,4$	31,8975
	39	17,0117	$\pm 0,1$	$\pm 3,5$	2,3589	$\pm 1,8$	$\mp 1,2$	2,0102
	3	1,5661	-	-	-	-	-	-

2.4 Вакансионная релаксация границ зерен

Большое количество работ по компьютерному моделированию, выполненных в настоящее время, не используют изменение количества атомов в области ГЗ. Обычно выделяется некоторая конкретная структура ГЗ, часто в модели РСУ. Заданная неправильная стартовая конфигурация атомов в области ГЗ может затруднить ее перестройку даже при повышенных температурах, что не позволит найти равновесную структуру. С другой стороны, есть немало расчетов стабильной структуры ГЗ с использованием процедуры удаления части атомов из ядра границы, расстояние между которыми существенно меньше равновесного [37, 94, 95]. Удаление атома эквивалентно введению вакансий в область ГЗ. Как

показано в одной из первых работ [37], в которой проведена оценка влияния различного вида релаксаций на энергию специальных границ, введение вакансий является наиболее эффективным методом понижения энергии дефекта. В настоящее время получены прямые экспериментальные доказательства наличия такого типа перестройки атомной структуры ГЗ методом высокоразрешающей электронной микроскопии [258-260].

Граница зерен представляет собой кристаллическое образование сложной структуры, в которой присутствуют области растяжения и сжатия. Области сжатия характеризуются отрицательным избыточным объемом и возникают там, где атомы сближаются на расстояния меньшие, чем радиус первой координационной сферы r_1 . Области растяжения наоборот характеризуются значительным и положительным избыточным объемом и возникают там, где атомы далеко разведены. Для большинства ГЗ модель РСУ дает такую структуру, в которой эти области значительно больше, чем области с малым или нулевым избыточным объемом. Как следствие, энергии ГЗ в модели РСУ получаются очень высокими. Внесение дополнительных вакансий в области сжатия и дополнительных атомов в области растяжения решают эту проблему.

При построении границ, используя в качестве исходной структуры модель РСУ, из геометрических соображений невозможно предсказать, в какой из узлов двух сопрягающихся решеток необходимо ввести вакансию, а в какую область внести дополнительный атом. Кроме того, невозможно предсказать и необходимое количество этих элементов. Чтобы определить это, необходимо проводить вычисление энергии. Этапы процедуры введения вакансии и атомов показаны на рис. 2.4.1. На первом этапе в исходной структуре в модели РСУ определялись области, где атомы находятся на расстоянии больше равновесного. Как видно из рис. 2.4.1а, каждый структурный элемент содержит такую область. Для заполнения этих областей атомные плоскости одного из сопрягающихся кристаллов необходимо продлить вглубь второго (рис. 2.4.1б). Таким образом, часть атомов заполняет «рыхлые» области. Варьируя значения глубины проникновения атомов в соседний кристалл, можно определить количество

атомов, которое необходимо внести в область ГЗ. На втором этапе определяются пары атомов, расстояние между которыми меньше некоторого минимального r_{min} . Величину r_{min} так же можно варьировать, что эквивалентно варьированию числа внесенных вакансий. На третьем этапе один из сблизившихся атомов удаляется из ядра ГЗ (рис. 2.4.1в), после чего второй атом смещается в симметричное положение на плоскость границы (рис. 2.4.1г), образуя распределенную вакансию [63]. Атомы, заполняющие «рыхлые» области, так же смещаются в плоскость ГЗ. Данная процедура получила название *вакансионной релаксации* границы.

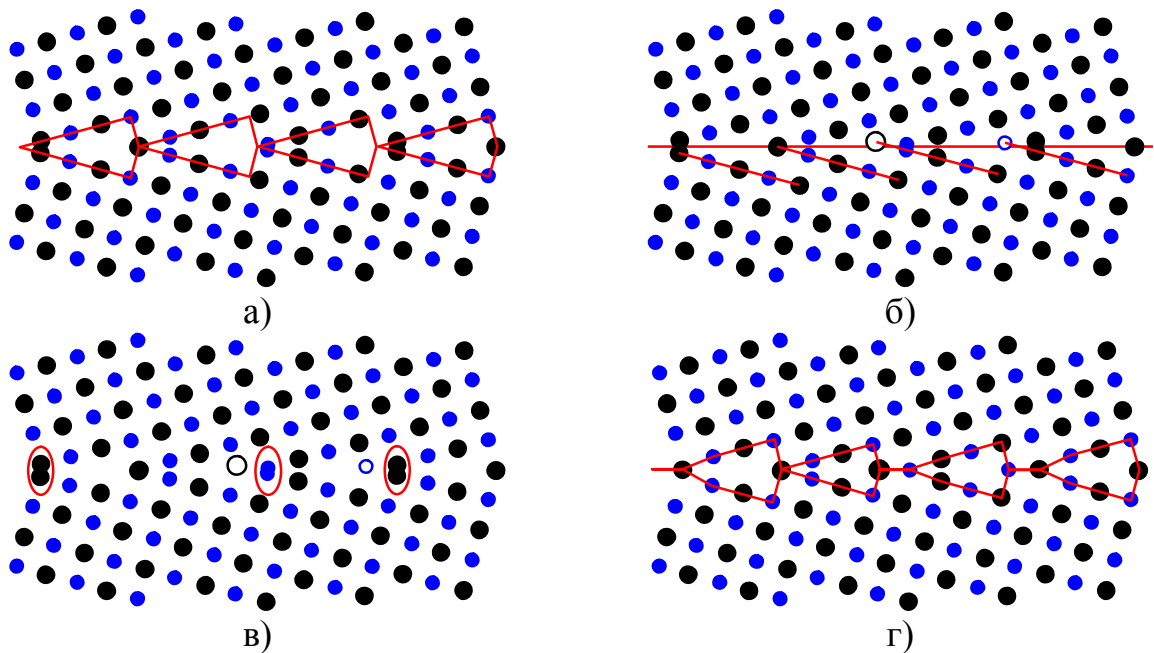


Рис. 2.4.1 Этапы проведения процедуры внедрения атомов и вакансий

Количество атомов, которое необходимо удалить для стабилизации ГЗ, зависит от кристаллогеометрии границы. В частности, для малоугловых границ количество сблизившихся атомов больше, чем для высокоугловых. Области растяжения также становятся более протяженными с уменьшением угла разориентации. На рис. 2.4.2 приведены зависимости зернограничной энергии в процессе вакансионной релаксации. На рис. 2.4.2а и рис. 2.4.2б показано изменение энергии в процессе внедрения атомов для границ общего и специального типа соответственно. Кривые имеют минимум при различных значениях глубины проникновения z/a от 0,4 до 0,8. Данные значения соответствуют величине сближения атомов r/r_1 , равной 1,3÷1,5.

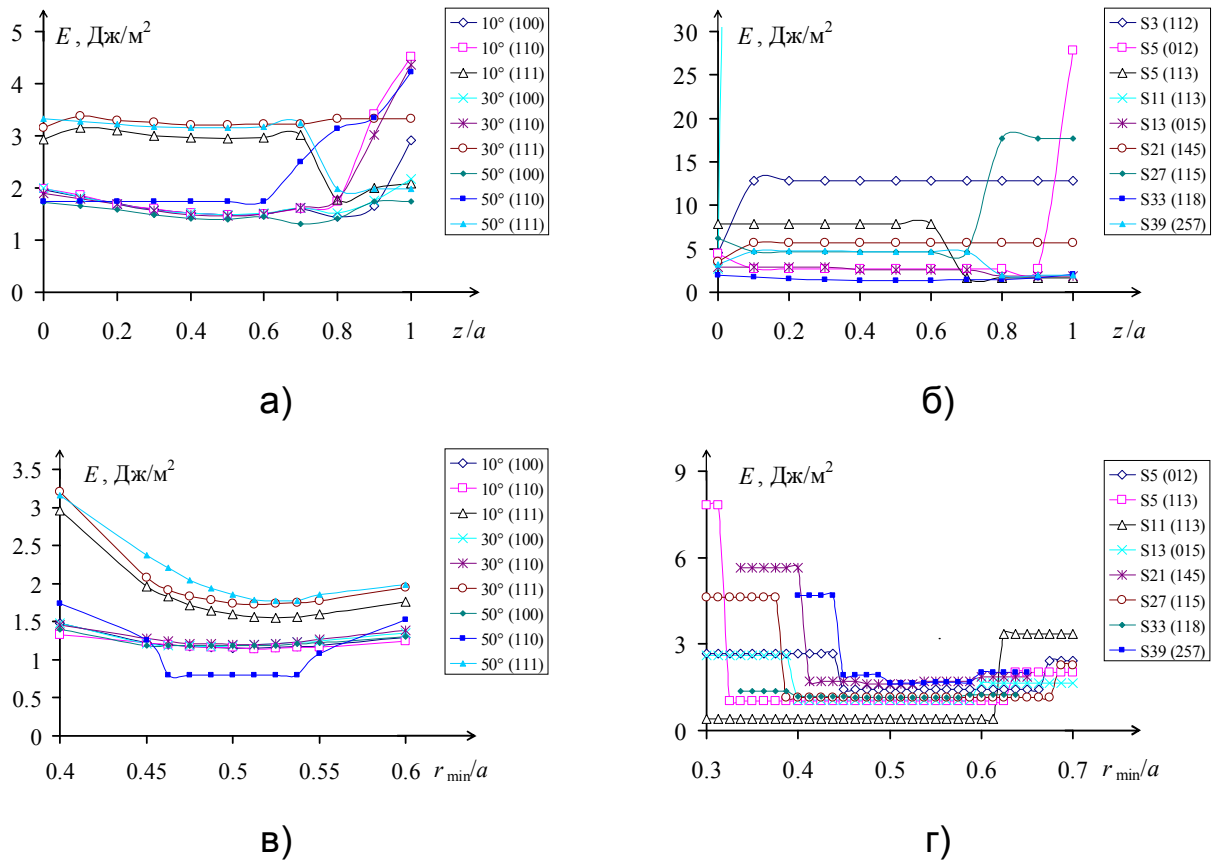
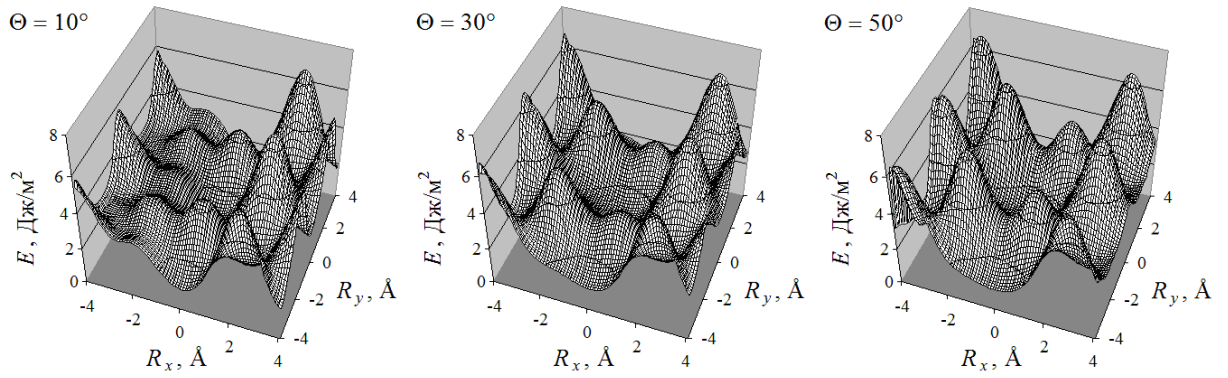
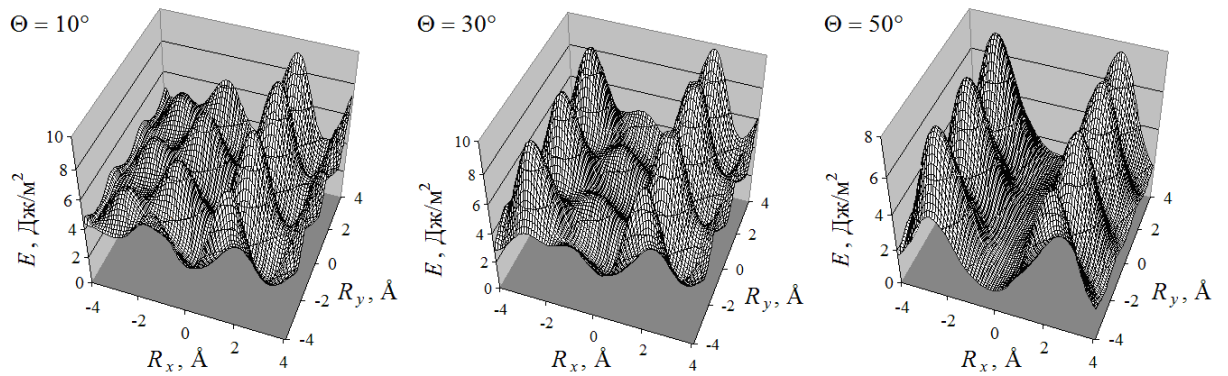


Рис. 2.4.2 Зависимость зернограничной энергии в процессе проведения вакансионной релаксации

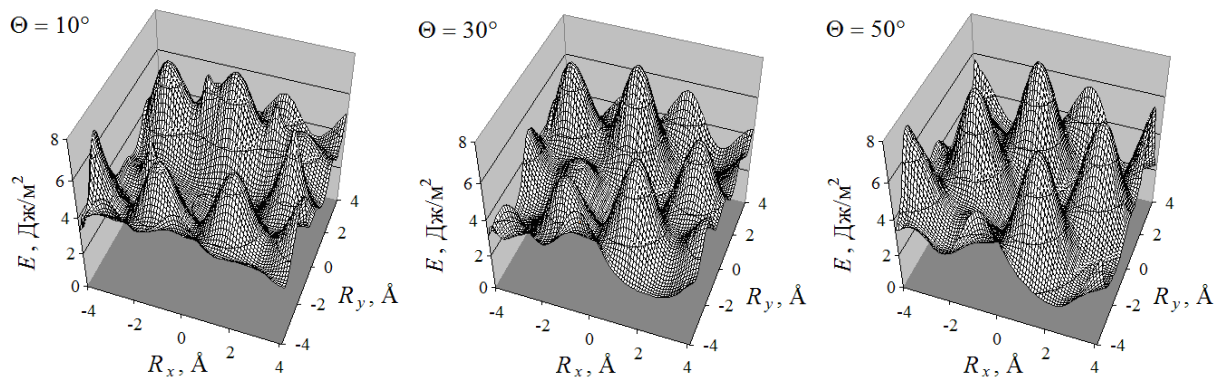
На рис. 2.4.2в и рис. 2.4.2г показано изменение энергии в процессе внесения вакансий, при котором получается ее минимальное значение. Расстояние минимального сближения атомов r_{\min} выражено в параметрах решетки a . Все кривые имеют вид с явно выраженным минимумом. Для ГЗ общего типа кривые имеют гладкий вид (рис. 2.4.2в), что соответствует их кристаллогеометрическому строению. В частности, каждая точка соответствует удалению всего одного атома из ГЗ. Напротив, для ГЗ специального типа удаление атомов производится из всех структурных элементов одновременно. Поэтому они имеют ступенчатый вид (рис. 2.4.2г). Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение вакансий в область ГЗ энергетически выгодно, если сближение атомов r/r_1 составляет в большинстве случаев менее 0,7. Процедура введения атомов и вакансий в область ГЗ стабилизирует их, о чем свидетельствуют энергетические поверхности, приведенные на рис. 2.4.3 и 2.4.4.



а)



б)



в)

Рис. 2.4.3 Энергетические поверхности после введения вакансий в границы общего типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

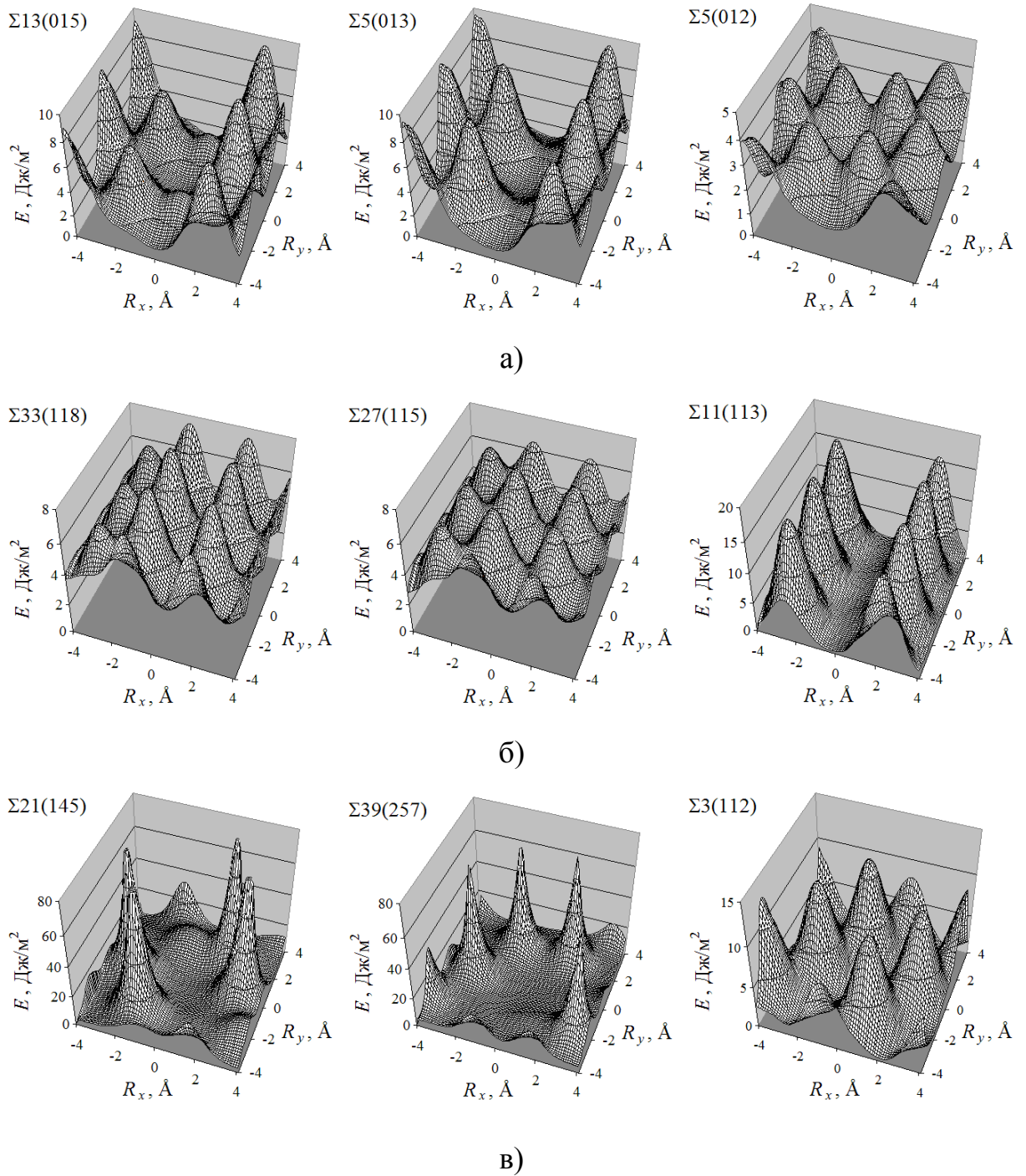


Рис. 2.4.4 Энергетические поверхности после введения вакансий в границы специального типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Характерным признаком всех поверхностей является то, что, в отличие от модели РСУ, относительному сдвигу $R_x = 0$ и $R_y = 0$ соответствуют минимумы потенциальной энергии. Абсолютные значения этих минимумов лежат в пределах для ГЗ общего типа $0,8 \div 1,7$ Дж/м², для спецграниц – $0,4 \div 1,6$ Дж/м², что гораздо меньше энергии минимумов при относительном сдвиге в модели РСУ. Кроме бессдвигового минимума на энергетических поверхностях существуют и локальные минимумы энергии. Положение самого низкоэнергетичного из них приведено в табл. 2.4.1. Видно, что векторы трансляции \vec{R} не совпадают с векторами трансляции в модели РСУ. Глубина локальных минимумов для всех границ выше, чем значение в точке с координатами $[0;0]$. Попасть в эти минимумы граница может только преодолев потенциальный барьер, высота которого колеблется в пределах $0,4 \div 2,0$ Дж/м², а для некоторых границ дополнительные минимумы вообще отсутствуют (табл. 2.4.1).

Табл. 2.4.1 Положение локальных минимумов при сдвиге после проведения вакансионной релаксации

Ось	ГЗ общего типа			ГЗ специального типа		
	$\Theta, ^\circ$	$R_x, \text{Å}$	$R_y, \text{Å}$	Σ	$R_x, \text{Å}$	$R_y, \text{Å}$
100	10	2,0	$\pm 2,0$	5	$\pm 4,0$	$\pm 2,0$
	30	2,0	$\pm 2,0$	5	2,0	$\pm 2,0$
	50	3,0	$\pm 2,0$	13	2,0	$\pm 2,0$
110	10	3,0	0	11	–	–
	30	3,9	0	27	0	3,0
	50	–	–	33	0	3,0
111	10	–	–	3	1,8	2,4
	30	–	–	21	–4,0	4,0
	50	1,8	2,4	39	–1,8	–2,4

Таким образом, проведение процедуры вакансионной релаксации приводит к стабилизации дефекта и затруднению относительного сдвига зерен во всем диапазоне рассматриваемых углов. Кроме того, абсолютная величина зернограничной энергии значительно ниже, чем энергии стабильных состояний в модели РСУ.

2.5 Структурно-вакансионная модель границ зерен

Поскольку в настоящее время не существует стандартного метода исследования ГЗ, в работе была разработана оригинальная компьютерная модель, и создан программный комплекс для моделирования границ наклона. Программа написана в среде программирования “Delphi 7.0”, в качестве сервера баз данных использовался MS SQL Server 2008. На программный комплекс в 2009 году получено авторское свидетельство №2009612475 [261]. Данная программа позволяет моделировать симметричные и несимметричные ГЗ наклона с осями разориентации [100], [110] и [111] в ГЦК металлах (Al, Ni, Cu, Au).

В нашей модели [262] в основу исходной конфигурации атомов была положена модель РСУ. Граница зерен получается путем поворота вокруг общей оси двух сопрягающихся кристаллов. Для получения соответствующих границ кристаллы моделировались набором плоскостей типа (100), (110) и (111) соответственно рис. 2.5.1.

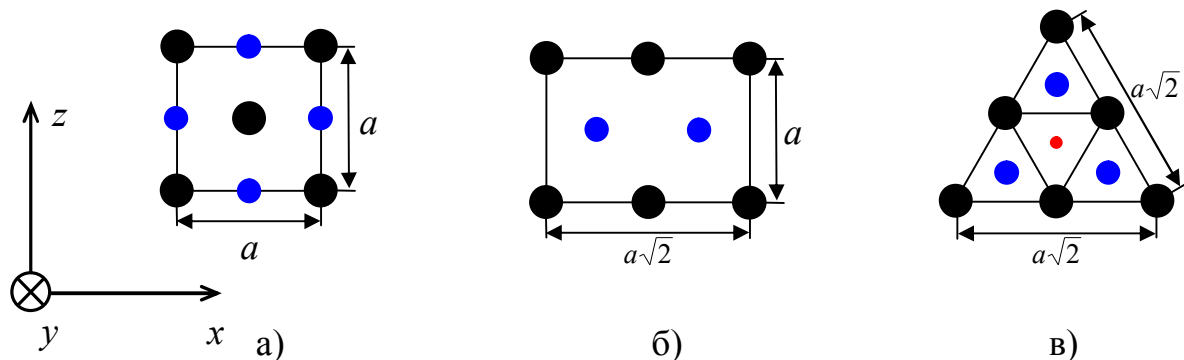


Рис. 2.5.1 Структурные элементы плоскостей для построения границ: а) 100; б) 110; в) 111

Большими черными кругами обозначены атомы ближней к наблюдателю плоскости. Средними синими следующей за ней плоскости, которая находится на расстоянии $a/2$ в случае плоскости (100), $a\sqrt{2}/4$ для плоскости (110) и $a\sqrt{3}/3$ для плоскости (111). Маленькими красными кругами обозначена третья плоскость (111), которая находится на расстоянии $a\sqrt{3}/3$ от второй плоскости. Выбранная таким образом начальная конфигурация атомных плоскостей позволяет при повороте кристалла вокруг оси Oy получить границу в плоскости xOy . Однако при построении симметричной ГЗ с осью разориентации [111] возникает

определенная проблема. Поскольку кристалл строится из набора плоскостей по принципу ABCABC..., при повороте двух половинок кристалла не может образоваться симметричная граница. Для устранения этой проблемы приходилось зеркально отображать одну половинку кристалла относительно плоскости ГЗ, и только после этого проводить поворот. Примеры симметричных ГЗ с произвольным углом разориентации приведены на рис. 2.5.2.

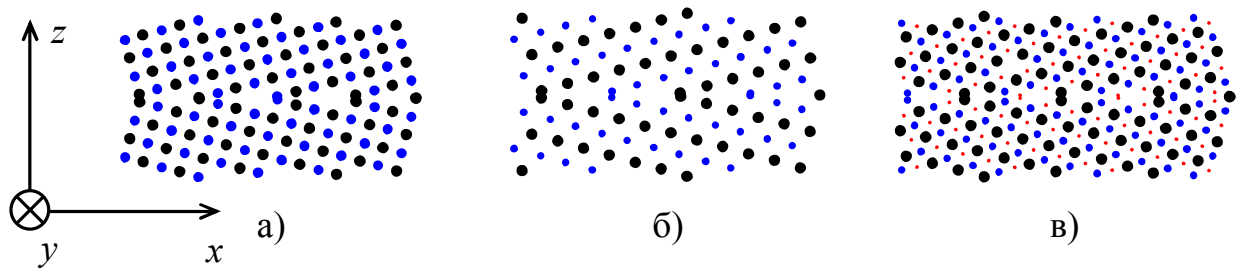


Рис. 2.5.2 Симметричные ГЗ наклона общего типа в модели PCU: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

После построения ГЗ в модели PCU с каждой границей проводилась процедура внедрения атомов и вакансий, описанная в пункте 2.4 (вакансионная релаксация). Критерием внедрения атомов в разреженные области границы является параметр r/r_1 , среднее значение которого равно 1,4. После процедуры внедрения атомов проводилась процедура внедрения вакансий. Критерием, по которому можно характеризовать минимально возможное сближение атомов, так же является параметр r/r_1 , усредненное значение которого равно 0,7. Конечно, в каждом конкретном случае при проведении процедуры внедрения атомов и вакансий точные положения минимумов отличаются от приведенных значений, но усредненные по всему ансамблю исследованных границ значения r/r_1 являются важным параметром, характеризующим модель. Кроме того, очевидно, что после внедрения атома между двумя другими, находящимися на расстоянии $1,4r_1$, расстояние между сближившимися атомами становится равным $0,7r_1$. Данный критерий является ключевым для построения атомной структуры ГЗ.

Проверка адекватности моделирования может быть выполнена на ГЗ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 5(012)$, для которых имеется много экспериментальных и

теоретических исследований. Принято структуры этих ГЗ обозначать как набор структурных единиц, имеющих характерную форму «воздушного змея», а образование можно представить как сопряжение двух монокристаллов по плоскостям (210) или (310). Чтобы получить равновесную структуру необходимо добавление или удаление атомов [263-269].

На рис. 2.5.3а представлена атомная структура этих ГЗ в модели РСУ, а на рис. 2.5.3б – после проведения вакансионной релаксации.

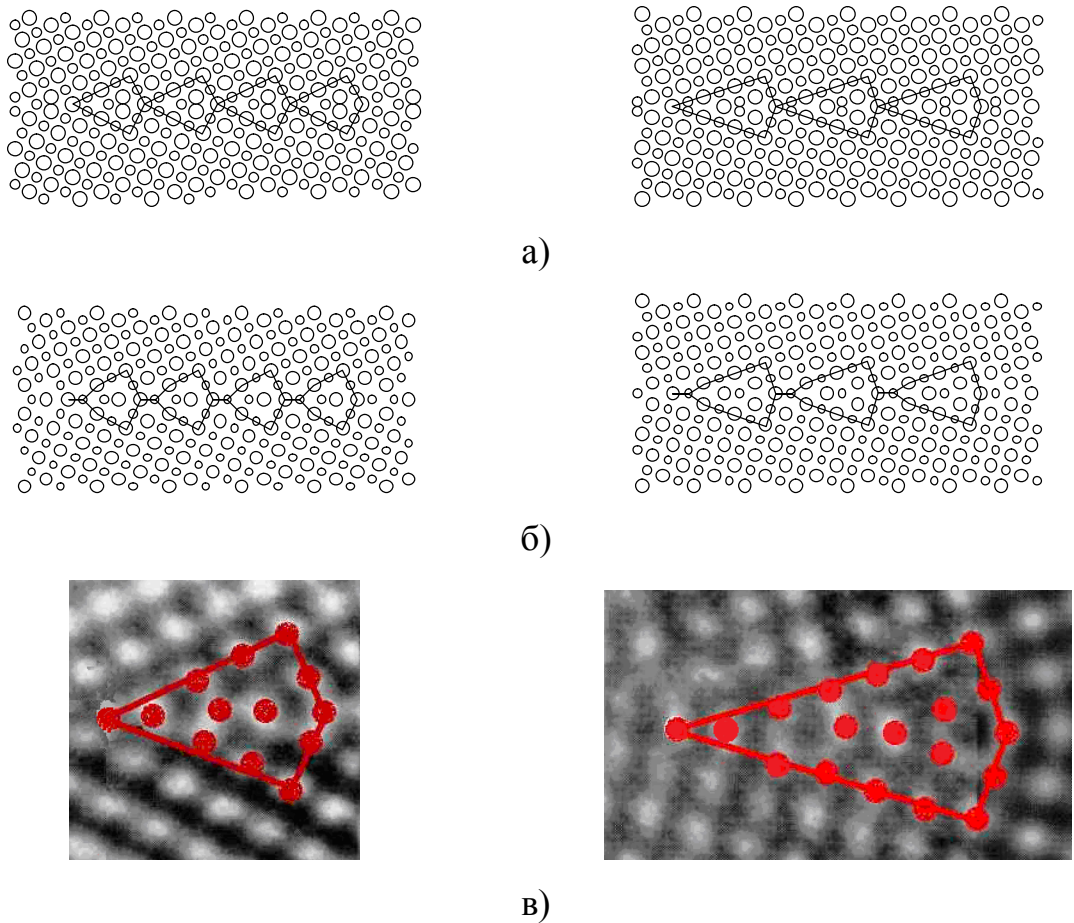


Рис. 2.5.3 Структура границ $\Sigma 5(012)[100]$ (слева) и $\Sigma 5(013)[100]$ (справа): а) в модели РСУ; б) после проведения вакансионной релаксации; в) изображения ВРЭМ [270, 271]

Из рисунка видно, что каждая из границ состоит из одинаковых структурных элементов, выделенных сплошной линией. По сравнению с моделью РСУ структурные элементы стабильной границы содержат по две вакансии, которые внедряются для самых сближенных атомов. Для границы $\Sigma 5(012)$ оно составляет $0,63r_1$, а для $\Sigma 5(013)$ – $0,45r_1$. Данные вакансии являются

неотъемлемой частью ГЗ и поэтому называются структурными вакансиями. Атомная структура, полученная в данной модели, хорошо согласуется с электронно-микроскопическими снимками высокого разрешения (рис. 2.5.3в).

2.6 Методика расчета равновесной структуры границ зерен

После проведения вакансионной релаксации энергия остается несколько завышенной. Это связано с тем, что атомы, за исключением тех, которые были помещены в плоскость ГЗ, остаются в узлах кристаллической решетки. Смещение атомов под действием межатомных сил дополнительно понижает энергию ГЗ. Данная процедура получила название *атомной релаксации*, и проводилась методом молекулярной статики. Процедура метода состоит из следующих этапов:

- Задаются начальные координаты атомов.
- Определяется равнодействующая сила, действующая на каждый атом расчетной ячейки:

$$\vec{F}_i^n(\vec{r}) = -\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2.6.1)$$

здесь $\vec{F}_i^n(\vec{r})$ – сила, действующая на i -й атом на n -м шаге итерации.

- Определяется шаг сдвига атомов по формуле:

$$\Delta r^n = \frac{0,01 \cdot r_1}{F_{\max}^n}, \quad (2.6.2)$$

где r_1 – радиус первой координационной сферы, F_{\max}^n – максимальная компонента из всех F_{ix}, F_{iy}, F_{iz} . Таким образом, смещения атомов в любом из направлений не превышает одной сотой от первой координационной сферы.

- Частицы смещаются в направлении действующей на них силы с шагом Δr^n :

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + \Delta r^n \cdot \frac{\vec{F}_i^n}{|\vec{F}_i^n|} \quad (2.6.3)$$

- Производится расчет зернограничной энергии на n -м шаге. Если энергия на n -м шаге итерации оказывалась меньше, чем на предыдущем, то процедура

повторяется. При этом если на $n+1$ -м шаге $\Delta r^n \cdot F_{\max}^{n+1} \leq 0,01 \cdot r_1$, то $\Delta r^{n+1} = \Delta r^n$. В противном случае шаг определяется так, как описано на третьем этапе.

- Процедура минимизации заканчивается, если E^{n+1} отличается от E^n не более, чем на определенное значение. В данной работе это значение равнялось $0,001 \text{ Дж/м}^2$.

На рис. 2.6.1 изображены поля атомных смещений в результате проведения атомной релаксации. Длина черточек показывает величину смещений, увеличенную в пять раз. Видно, что атомы в границе смещаются таким образом, чтобы уменьшить расстояния разведенных атомов и развести сближенные. Процедура атомной релаксации значительно понижает энергию ГЗ. Так для $\Sigma 5(012)$ оно составило $0,393 \text{ Дж/м}^2$, а для $\Sigma 5(013)$ – $0,179 \text{ Дж/м}^2$. Заметно, что энергия границы $\Sigma 5(012)$ релаксирует с большим уменьшением энергии и смещение ее атомов более значительно, чем ГЗ $\Sigma 5(013)$.



Рис. 2.6.1 Поля атомных смещений при проведении атомной релаксации ГЗ:
а) $\Sigma 5(012)[100]$; б) $\Sigma 5(013)[100]$

Энергия ГЗ рассчитывалась как разность энергии кристалла, содержащего ГЗ, и энергии идеального кристалла, отнесенной к площади расчетной ячейки:

$$E^{\text{ГЗ}} = \frac{E^{\text{деф}} - E^{\text{ид}}}{S_{\text{ря}}}, \quad (2.6.1)$$

где $E^{\text{ГЗ}}$ – энергия границы, $E^{\text{ид}}$ – энергия идеального кристалла, $E^{\text{деф}}$ – энергия кристалла, содержащего границу, $S_{\text{ря}}$ – площадь границы. Количество атомов, участвующих в расчетах энергии бикристалла с дефектом и идеального кристалла одинаково. И в том и в другом случае энергия рассчитывалась как сумма потенциальных энергий всех атомов, входящих в расчетную ячейку.

Потенциальная энергия каждого атома расчетной ячейки определялась как сумма энергий парных взаимодействий этого атома со всеми атомами, находящимися не дальше третьей координационной сферы, что составляет $a\sqrt{6}/2$ (a – параметр решетки). Атомная структура ГЗ после проведения вакансионной и атомной релаксаций является исходной для изучения, как структурных особенностей, так и молекулярно-динамических свойств границ.

Анализ стабильных и метастабильных состояний при относительном сдвиге зерен осуществлялся методом построения энергетических поверхностей, как описано в п. 2.3. Метод построения энергетических поверхностей получил название сдвиговой релаксации. Сдвиговая релаксация может быть проведена как при низких температурах, так и после нагрева бикристалла до определенной температуры.

Для изучения термодинамики границ использовался метод молекулярной динамики, описанный в пункте 2.1. В данном блоке программного комплекса могут быть заданы различные параметры в зависимости от поставленной задачи, а именно:

- граничные условия, которые могут варьироваться от полностью жестких до полностью свободных;
- предусмотрено введение вакансий, количество которых может варьироваться в широких пределах, причем вакансии могут быть введены в бикристалл как случайным образом, так и в определенное место;
- предусмотрено тепловое расширение кристаллической решетки;
- задаются температурные режимы для исследования процессов диффузии, самодиффузии и плавления по ГЗ.

Процедура метода МД заключалась в следующем:

- Задаются начальные координаты атомов.
- Задаются граничные условия. Граничные условия можно варьировать от полностью свободных до полностью жестких.
- Вводятся вакансии. Количество вакансий можно варьировать от нуля до пересыщения.

– Модули начальных скоростей выбираются одинаковыми и соответствуют кинетической энергии атомов при данной температуре. Температура эксперимента задается таблично. Например,

Начальный шаг	Конечный шаг	Температура на начальном шаге	Температура на конечном шаге
0	1000	500	500
1000	2000	500	600
2000	5000	600	800
5000	7000	800	800
7000	10000	800	300

Здесь следует понимать, что если температура на начальном шаге не совпадет с температурой на конечном шаге, то производится либо нагрев, либо охлаждение кристалла. Нагрев или охлаждение носил линейный характер. Для этого скорости всех атомов расчетной ячейки умножались на соответствующий коэффициент, который находился следующим образом: находится средняя скорость $\langle v_n \rangle$ атомов на n -ом шаге и средняя скорость $\langle v_{n+k} \rangle$ на $n+k$ -ом шаге; находится приращение скорости $\Delta v = \frac{\langle v_{n+k} \rangle - \langle v_n \rangle}{k}$; коэффициент вычисляется по формуле $k = \frac{\langle v_n \rangle + \Delta v}{\langle v_n \rangle}$.

– После окончания эксперимента выводятся отчеты в соответствии с его целями.

Для ускорения процесса расчета одного шага введена так называемая «кластеризация» исходной расчетной ячейки. Обработка каждого кластера проводится в отдельном процессе. Получается, что каждый процесс работает только с указанным и приграничными к данному кластеру кластерами. Процесс рассчитывает новые позиции для каждого атома в кластере, однако не сдвигает их. Сдвиг осуществляется после завершения работы всех процессов.

Процесс движения атомов в плоскости границы и в плоскости перпендикулярной оси разориентации контролируется визуально. Атомы различных плоскостей выводятся разными цветами и размерами, что облегчает анализ. Предусмотрено выведение процесса перемещения атомов в avi-файл через определенное количество шагов, которое можно изменять. Полученный таким

образом видеоряд может быть использован для анализа перемещения атомов и эволюции структуры границы.

Изучение процессов движения атомов основано на построении треков атомов. В начальный момент времени запоминаются положения каждого атома, эти положения считаются «домашними». На каждом шаге проверяется, на какое расстояние сместился атом относительно «домашнего» положения. Если атом сместился на расстояние, сопоставимое с радиусом первой координационной сферы, то считается, что атом совершил скачок и находится в другом узле кристаллической решетки. Координаты скачка запоминаются в отдельной таблице, новые координаты атома запоминаются, как «домашние».

После завершения процесса моделирования методом МД получается таблица, содержащая координаты скачков для каждого атома. Для наглядного отображения используется трехмерное изображение расчетной ячейки, внутри которой прорисовываются все скачки. Существует возможность выборки количества треков по температуре и по количеству. Если осуществить параллельный перенос треков так, чтобы и начала лежали в одной точке, то получим так называемые «ежи», которые используются для определения преимущественного направления движения атомов.

Для анализа полученных результатов, как при абсолютном нуле, так и при ненулевой температуре используется процедура выведения отчетов в файлы Microsoft Office Excel. Так, в частности, в файл можно вывести изменение структуры и энергии в процессе проведения вакансионной и атомной релаксации, избыточный объем, атомные смещения при проведении атомной релаксации и т.д.

2.7 Влияние вида потенциала на структуру и свойства границ зерен

Краеугольным камнем любого моделирования в твердом теле является используемый потенциал. На ранних этапах моделирования для описания взаимодействия атомов использовались исключительно парные потенциалы. Это было обусловлено их относительной простотой и недостаточной мощностью вычислительной техники. Увеличение мощности компьютеров позволило использовать для моделирования более сложные многочастичные потенциалы.

Однако вопрос о том, возможно ли использование парных потенциалов для таких расчетов, остается открытым. С одной стороны металлические связи возникают в результате коллективного использования электронов, а, следовательно, необходимо учитывать многочастичный характер взаимодействия [272, 273]. С другой стороны существует большое количество расчетов для металлов с использованием парных потенциалов, результаты которых адекватно описывают структуру и различные физические свойства. В частности, структура границ зерен (ГЗ) практически не зависит от выбора потенциала [46, 96]. Сравнение потенциалов проводилось не только относительно структуры границ. Например, в [188] были исследованы механизмы диффузии и определены значения энергии активации с использованием парного и многочастичного потенциала в интерметаллиде Ni_3Al . Оба потенциала показали схожие результаты, а энергии активации диффузии имеют близкие значения.

Для проверки адекватности разработанной нами модели, было проведено сравнение результатов моделирования специальной ГЗ $\Sigma 5(013)$ с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клери-Розато [274]. Как видно из рис. 2.5.3а, на один период повторения данной границы в ГЦК металлах приходится по две пары сблизившихся атомов. Расстояние между ними составляет $0,316a$ и $0,632a$, тогда как равновесное значение составляет $\sqrt{2}a/2 = 0,707a$. С энергетической точки зрения атомы, находящиеся в стесненном состоянии, дают увеличение потенциальной энергии. В результате граница в модели РСУ имеет высокое значение энергии. После проведения вакансионной релаксации (рис. 2.5.3б) в структуру ГЗ вводится две распределенные вакансии. Проведение атомной релаксации дополнительно понижает энергию ГЗ.

Как уже было сказано выше, расчет энергии атомов проводился с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клери-Розато. Описание потенциальной функции Морзе приведено в п. 2.1. Энергия атомов, рассчитанная с помощью многочастичного потенциала Клери-Розато, состоит из парного потенциала Борна-Майера

$$U_R^i = \sum_j A \exp^{-p(r_{ij}/r_1-1)}, \quad (2.7.1)$$

описывающего отталкивание, и многочастичного слагаемого

$$U_B^i = -\sqrt{\sum_j \xi^2 \exp^{-2q(r_{ij}/r_1-1)}}, \quad (2.7.2)$$

описывающего притяжение атомов. Константы A , p , q , ξ взяты из [275].

На рис. 2.7.1а изображены зависимости потенциальной функции от расстояния между атомами. Стрелками с цифрами обозначены положения координационных сфер в ГЦК решетке алюминия.

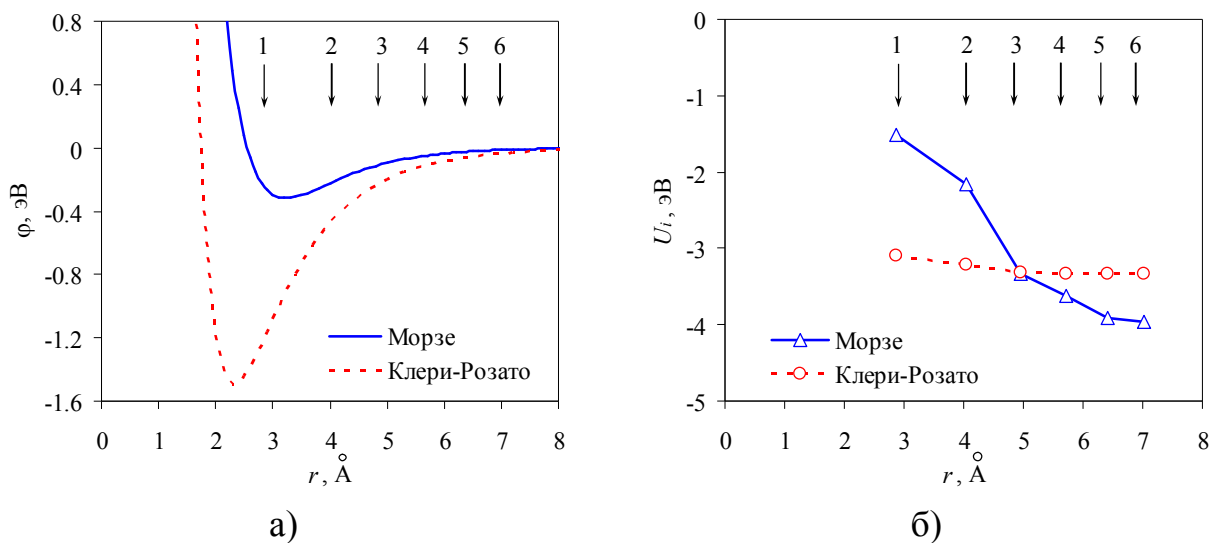


Рис. 2.7.1 Потенциалы взаимодействия (а) и энергия атома в идеальном кристалле (б)

Из рисунка видно, что глубина потенциальной ямы, соответствующая потенциалу Клери-Розато, почти в пять раз превышает аналогичное значение для потенциала Морзе. Кроме того минимум данного потенциала соответствует значению $2,3 \text{ \AA}$, что меньше расстояния первой координационной сферы для алюминия ($r_1 = 2,86 \text{ \AA}$). Минимум потенциала Морзе в точности совпадает со значением r_1 . На рис. 2.7.1б изображена зависимость потенциальной энергии атома в идеальном кристалле в зависимости от радиуса обрезания потенциала. Данные зависимости показывают, что для корректного сравнения результатов моделирования потенциалами Морзе и Клери-Розато необходимо учитывать

взаимодействие в трех координационных сферах, т.к. энергия имеет близкие значения именно при таком радиусе обрезания потенциалов.

На рис. 2.7.2а приведены кривые изменения энергии ГЗ $\Sigma 5(013)$ в процессе вакансионной релаксации. Из рисунка видно, что стабилизация структуры наступает тогда, когда параметр r_{min} равен $0,316a$, что соответствует удалению одного из первой пары сблизившихся атомов. Удаление из структуры еще одного атома приводит к повышению энергии. При этом энергия границы в модели РСУ оказалась равной $7,834 \text{ Дж/м}^2$ и $14,861 \text{ Дж/м}^2$, а после проведения вакансионной релаксации $0,916 \text{ Дж/м}^2$ и $0,580 \text{ Дж/м}^2$ при расчете парным и многочастичным потенциалом соответственно. В результате в обоих случаях получается структура, изображенная на рис. 2.5.3б.

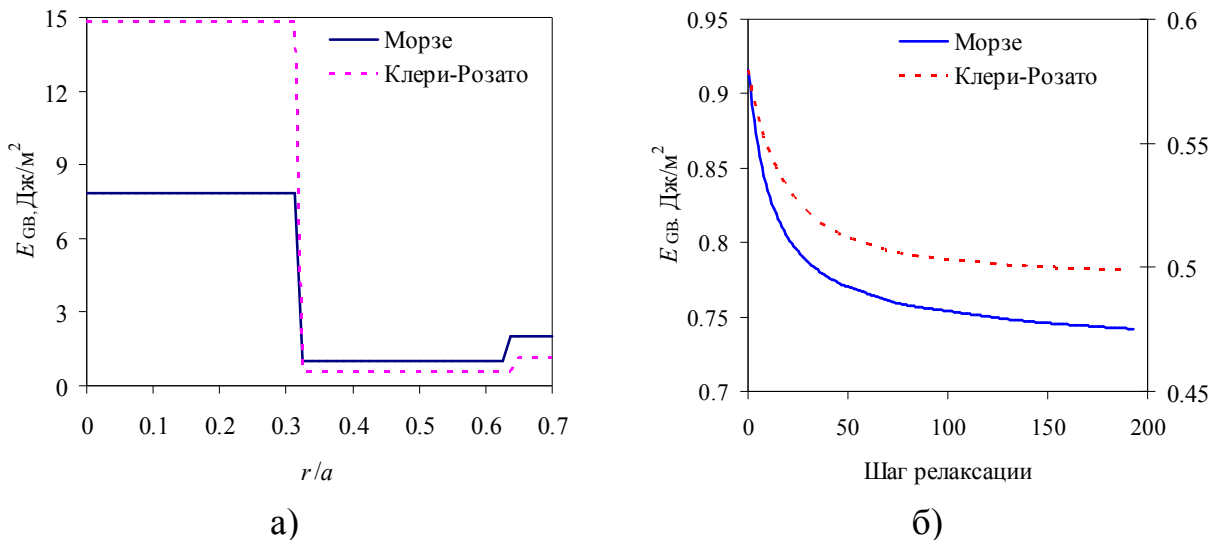


Рис. 2.7.2 Изменение энергии в процессе вакансионной (а) и атомной (б) релаксации

После проведения вакансионной релаксации была проведена атомная релаксация, в процессе проведения которой атомы смещаются из узлов кристаллической решетки под действием межатомных сил. На рис. 2.7.2б изображено изменение энергии в процессе проведения этого вида релаксации. Окончательные значения энергии получились равными $0,738 \text{ Дж/м}^2$ и $0,501 \text{ Дж/м}^2$. Рис. 2.7.2б также показывает, что для полной стабилизации структуры необходимо примерно одинаковое количество шагов. Интересен тот факт, что в модели РСУ многочастичный потенциал дает вдвое большую

энергию, чем парный. С другой стороны, после введения вакансий уже энергия ГЗ с парным потенциалом выше, чем с многочастичным. И, наконец, при проведении атомной релаксации убыль энергии с использованием парного потенциала почти вдвое больше многочастичного.

Хотя общий вид структуры ГЗ, полученной с помощью разных потенциалов в целом совпадает, все же позиции атомов отличаются. На рис. 2.7.3а цифрами обозначены атомы в пределах структурной единицы, а кружками разного размера позиции атомов при расчетах разными потенциалами: большие – потенциал Морзе, маленькие – потенциал Клери-Розато. На рис. 2.7.3б приведены значения расстояний между позициями атомов при использовании разных потенциалов. Видно, что эти значения не превышают $0,1 \text{ \AA}$, что для алюминия составляет порядка 2,5% от значения параметра кристаллической решетки.

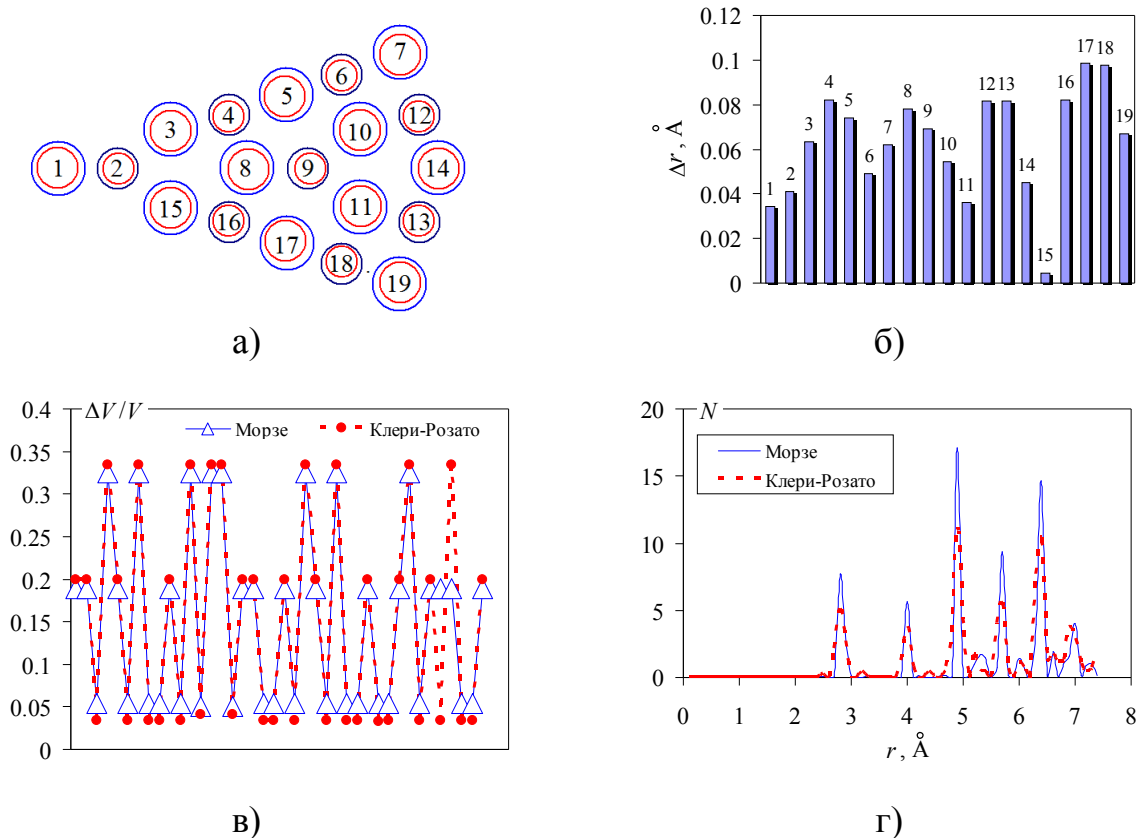


Рис. 2.7.3 Структурная единица ГЗ $\Sigma 5(013)$: расчетная (а); расстояния между позициями атомов при использовании разных потенциалов (б); распределение избыточного объема (в) и функция радиального распределения атомов (г)

Границы зерен, как и любой дефект, обладает избыточным объемом. Распределение избыточного объема вдоль плоскости границы может характеризовать ее структурные особенности. На рис. 2.7.3в приведены значения избыточного объема границы после проведения всех этапов релаксации. Как видно из рисунка, при моделировании с разными потенциалами распределение избыточного объема ГЗ практически полностью совпадает. Еще один параметр, характеризующий структуру границы, это функция радиального распределения атомов (ФРР). Данная функции показывает степень кристалличности ее структуры. На рис. 2.7.3г изображена ФРР, рассчитанная для исследованной границы. В целом профиль данной функции с применением парного (сплошная линия) и многочастичного (прерывистая линия) потенциалов совпадают. Однако, использование парного потенциала показывает большую степень кристалличности, что выражается в более острых пиках, соответствующих точным значениям координационных сфер.

Таким образом, проведенное сравнение результатов моделирования при использовании парных и многочастичных потенциалов показывает, что парные потенциалы дают такие же результаты, как и многочастичные. Однако при решении задач разного уровня сложности существует расхождение, связанное, прежде всего, с определением энергии. В частности, определение энергии идеального кристалла дает хорошее совпадение при условии учета числа координационных сфер, для которых получен парный потенциал, тогда как величины энергии ГЗ показывают более высокое значение, полученное с использованием парного потенциала, по сравнению со значением, полученным с использованием многочастичного потенциала. Это является ожидаемым результатом, поскольку потенциалы строились по свойствам идеального кристалла. Моделирование атомной структуры ГЗ также дает хорошее совпадение значений координат атомов и величины свободного объема на границе. В связи со всем вышесказанным в дальнейшем для проведения расчетов был выбран парный потенциал Морзе.

2.8 Выводы по главе 2

1. Построена структурно-вакансионная модель ГЗ наклона с осями разориентации [100], [110] и [111]. Модель опирается на структуры РСУ и учитывает внесение в ГЗ дополнительных атомов и вакансий, сдвиг атомов из узлов кристаллической решетки под действием межатомных сил и относительный сдвиг соседних зерен.

2. Все исследованные ГЗ, за исключением $\Sigma 11(113)[110]$, имеют структуру отличную от структуры в модели РСУ. Количество введенных атомов и вакансий зависит от кристаллогеометрии границы. Анализ энергетических поверхностей показал, что все ГЗ имеют стабильную структуру в бессдвиговом состоянии. Метастабильные состояния отвечают относительным сдвигам зерен, в которые границу можно привести, преодолев потенциальные барьеры, высота которых достигает значений сравнимых с энергией ГЗ. Три границы общего и одна специального типа не имеют метастабильных состояний при относительном сдвиге зерен.

3. Структура ГЗ, рассчитанная в структурно-вакансионной модели, не зависит от выбора потенциала. Расхождение в координатах атомов при использовании парного и многочастичного потенциалов составляет не более 3% межплоскостного расстояния.

ГЛАВА 3 АТОМНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

3.1 Стабильные состояния границ зерен

Как уже было показано в п. 2.6, проведение вакансионной релаксации нельзя считать достаточным для определения стабильного состояния ГЗ. Необходимо учитывать смещения атомов из узлов решеток под действием межатомных сил. Атомная релаксация в настоящей работе использовалась как заключительный этап минимизации энергии кристалла с дефектом после вакансионной релаксации. Атомная релаксация дополнительно понижает энергию ГЗ. Данное уменьшение энергии границ общего типа составляет от 0,292 Дж/м² для границы с углом разориентации $\Theta = 50^\circ$ и осью разориентации [100] до 0,833 Дж/м² для границы с углом разориентации $\Theta = 10^\circ$ и осью разориентации [111]. В целом наибольшее уменьшение энергии характерно для границ с осью разориентации [111], а наименьшее – [100]. Для ГЗ специального типа диапазон понижения энергии составил от 0,0002 Дж/м² для границы $\Sigma 3(112)[111]$ до 0,749 Дж/м² для границы $\Sigma 39(257)[111]$. Уменьшение энергии ГЗ общего типа в среднем больше, чем для специальных границ, что объясняется строгой периодичностью последних.

На рис. 3.1.1 и 3.1.2 приведены картины атомных смещений границ общего и специального типа после проведения процедуры полной атомной релаксации соответственно. Длина черточек показывает величину смещений, которые для наглядности увеличены в пять раз. Для удобства анализа атомных смещений из рисунков удалены атомы, смещение которых составили меньше чем 0,001 Å. Величины смещения атомов ГЗ общего типа в среднем больше, чем для спецграниц. Максимальные значения смещений приведены в таблице 3.1.1.

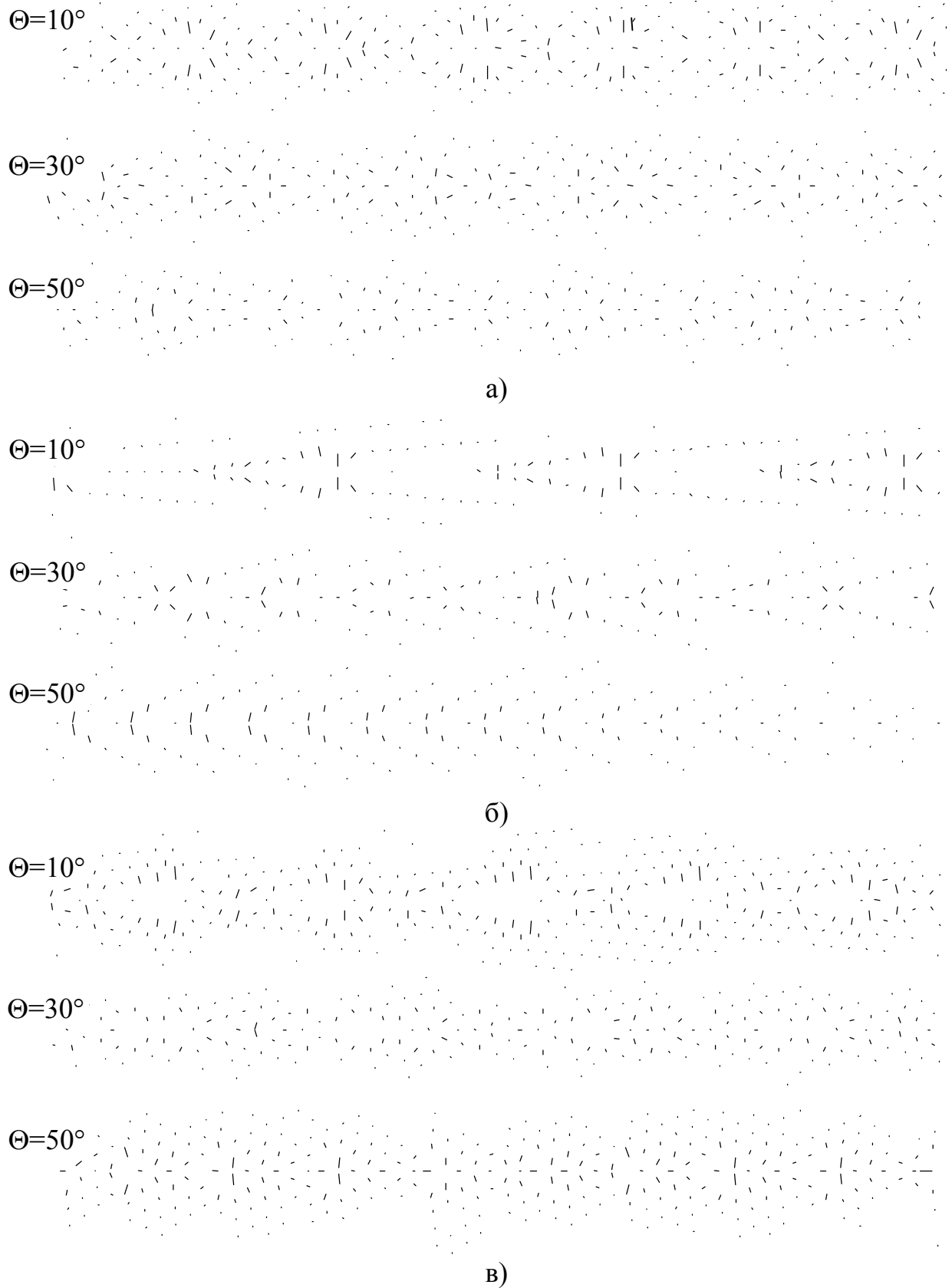


Рис. 3.1.1 Картины атомных смещений ГЗ общего типа:
 а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

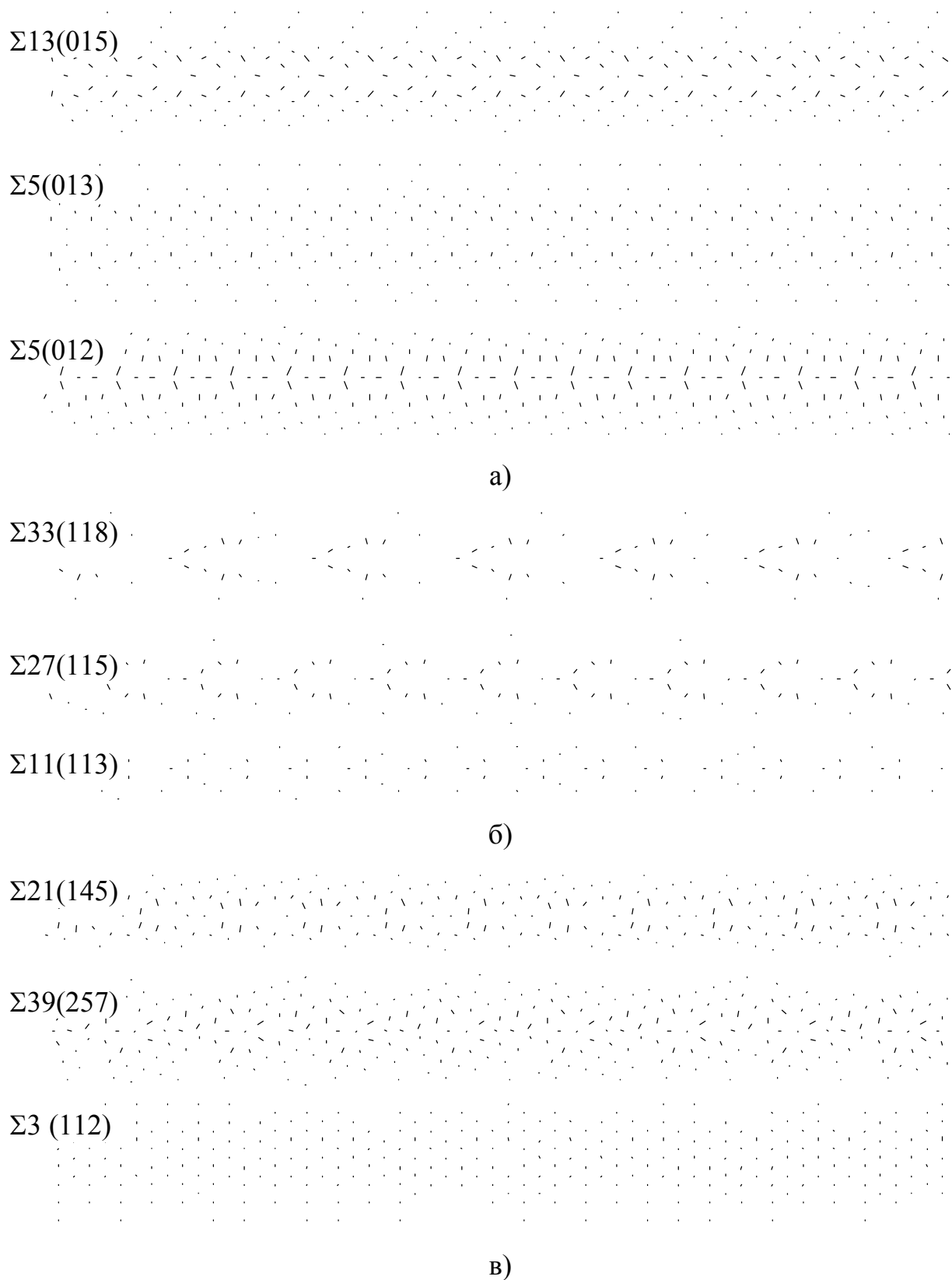


Рис. 3.1.2 Картины атомных смещений ГЗ специального типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

По картинам атомных смещений можно также судить о геометрической ширине границ (h). Численные значения величины h приведены в табл. 3.1.1. Как видно из таблицы, геометрическая ширина границы не превышает 25 \AA , что соответствует шести параметрам решетки для алюминия. Наименьшую ширину имеют ГЗ специального типа с осью разориентации $[110]$, наибольшую – $[111]$, причем как специальные, так и общие границы.

Табл. 3.1.1 Значения максимальных смещений атомов в процессе атомной релаксации Δr_{max} и геометрической ширине границы h

Ось	ГЗ общего типа			ГЗ специального типа		
	$\Theta, ^\circ$	$\Delta r_{max}, \text{ \AA}$	$h, \text{ \AA}$	Σ	$\Delta r_{max}, \text{ \AA}$	$h, \text{ \AA}$
100	10	0,29	14,75	5(012)	0,17	12,50
	30	0,19	12,03	5(013)	0,09	15,77
	50	0,11	10,79	13(015)	0,20	13,86
110	10	0,27	12,10	11(113)	0,07	5,16
	30	0,19	10,80	27(115)	0,13	5,36
	50	0,25	13,59	33(118)	0,12	6,39
111	10	0,48	23,86	3(112)	0,11	19,82
	30	0,25	15,87	21(145)	0,17	17,85
	50	0,38	21,99	39(257)	0,24	12,72

На рис. 3.1.3 приведена зависимость ширины границы от величины максимального смещения атомов из узлов кристаллической решетки.

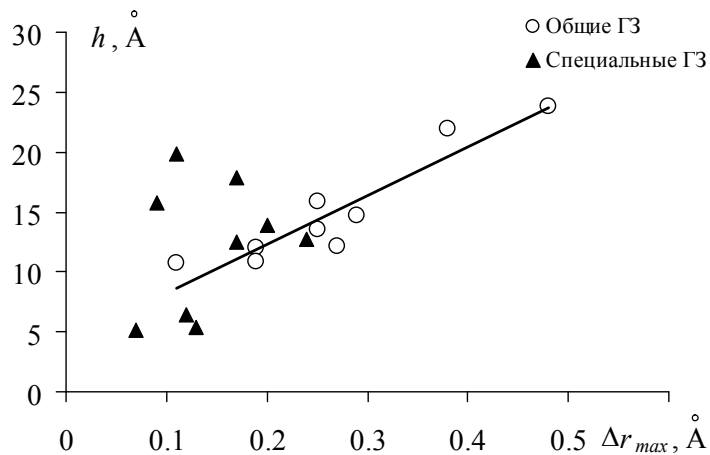


Рис. 3.1.3 Зависимость ширины ГЗ от величины максимального смещения атомов

Эта зависимость явно показывает отличие строения специальных и общих ГЗ. Смещения атомов связаны с упорядоченностью атомной структуры границы – чем меньше смещения атомов, тем более упорядочена ее структура. Видно, что ширина спецграниц не зависит от величины максимального смещения атомов, тогда как для ГЗ общего типа прослеживается линейная зависимость.

На рис. 3.1.4 и 3.1.5 приведены энергетические поверхности после проведения атомной релаксации для границ общего и специального типа соответственно. Эти поверхности представляют большой интерес, так как содержат информацию о полностью релаксированной структуре.

Основными отличиями данных поверхностей от поверхностей, полученных после проведения только лишь вакансионной релаксации (рис. 2.4.3 и 2.4.4), является то, что самый глубокий минимум для всех границ лежит в точке, которой соответствует сдвиг $[0;0]$. Положение других минимумов не изменяется, однако их энергия гораздо больше энергии стабильного состояния. Величина максимумов и потенциальных барьеров некоторых границ общего типа увеличивается, что свидетельствует о стабилизации границ. Для специальных ГЗ ситуация не столь однозначна. В частности, повышение значений максимумов наблюдается у границ $\Sigma_{13}(015)[100]$, $\Sigma_{15}(012)[100]$, $\Sigma_{27}(115)[110]$. Высота максимумов границ $\Sigma_{33}(118)[110]$ и всех спецграниц с осью разориентации $[111]$ уменьшается. Для ГЗ $\Sigma_{5}(013)[100]$ и $\Sigma_{11}(113)[110]$ значения энергии в максимумах практически не меняются, что свидетельствует об отличии свойств этих специальных границ от других ГЗ.

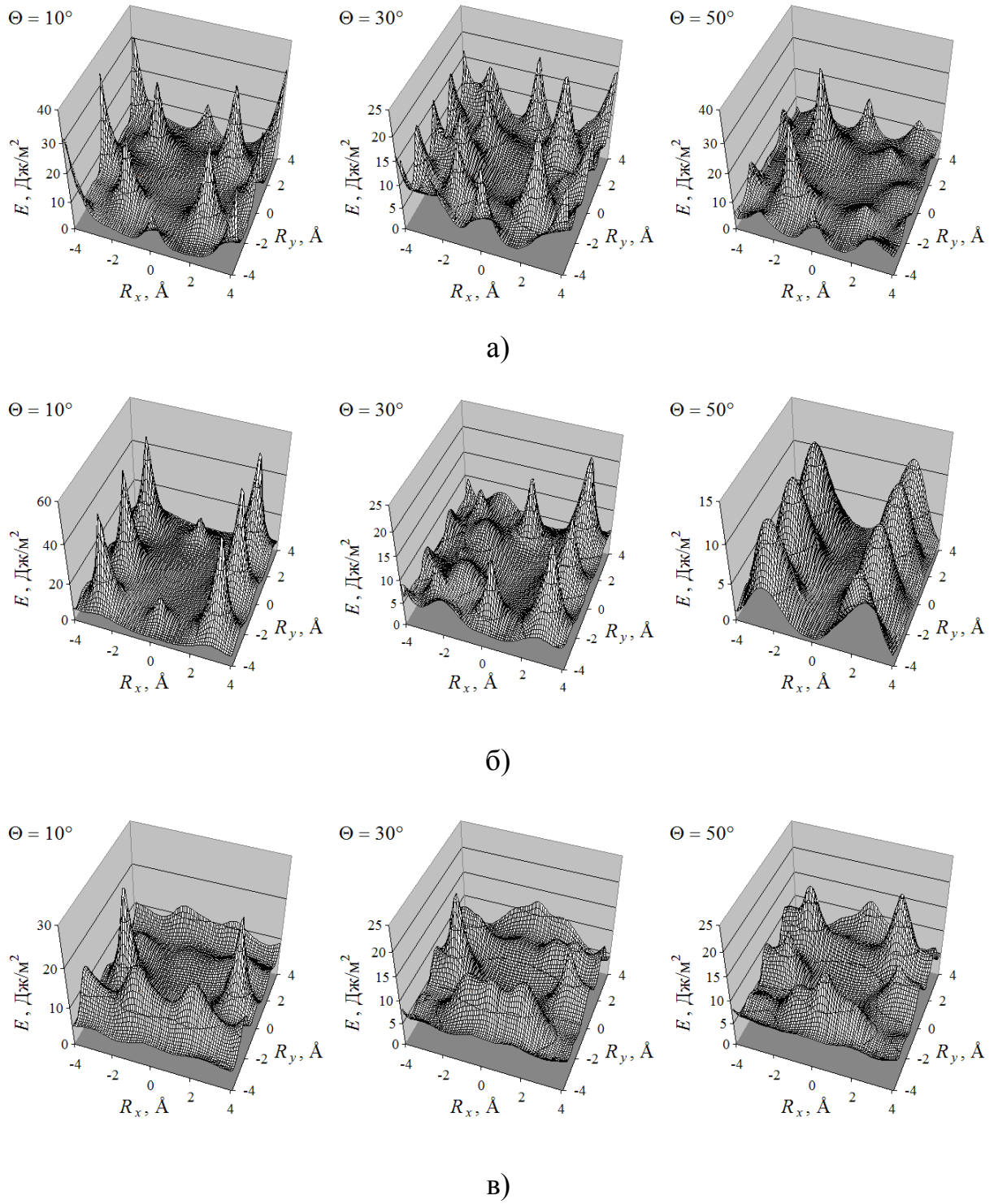
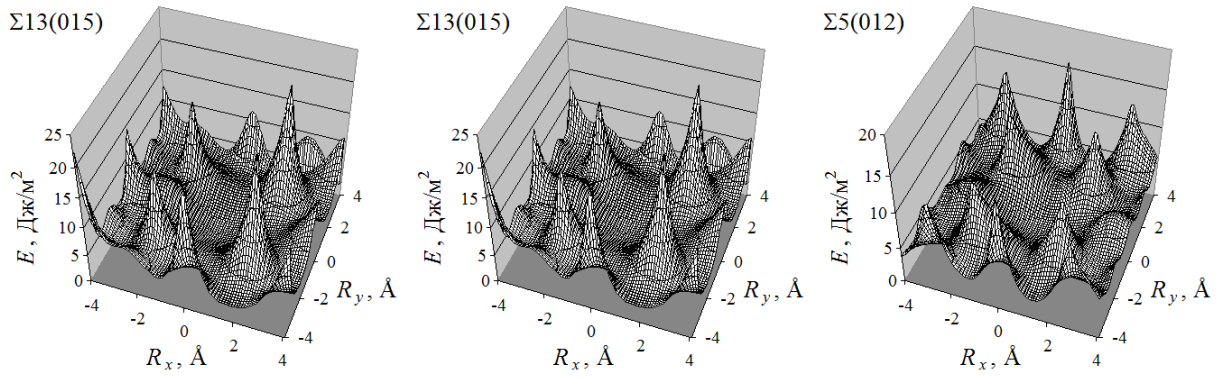
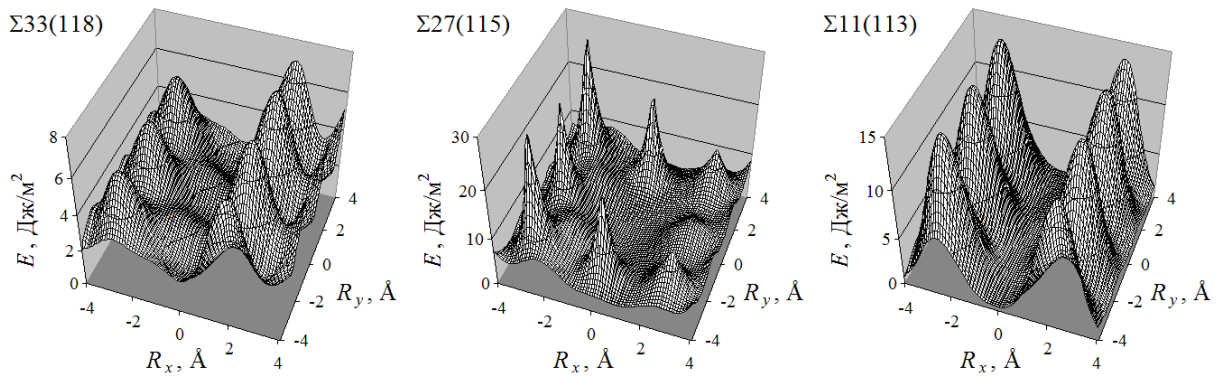


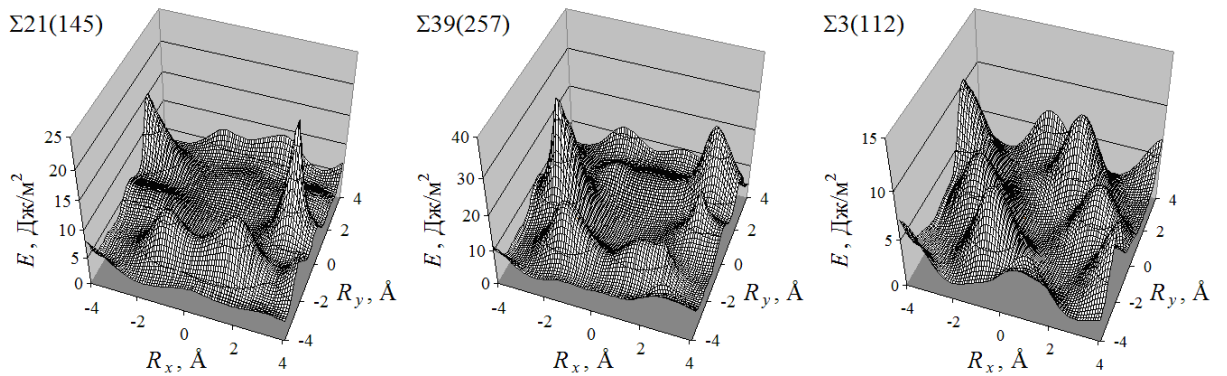
Рис. 3.1.4 Энергетические поверхности после проведения полной атомной релаксации в границах общего типа: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$



а)



б)



в)

Рис. 3.1.5 Энергетические поверхности после проведения полной атомной релаксации в границах специального типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Приведенные энергетические поверхности могут быть использованы для определения путей облегченного межзеренного скольжения. На рис. 3.1.6 приведены диаграммы этих путей для общих ГЗ и спецграниц соответственно.

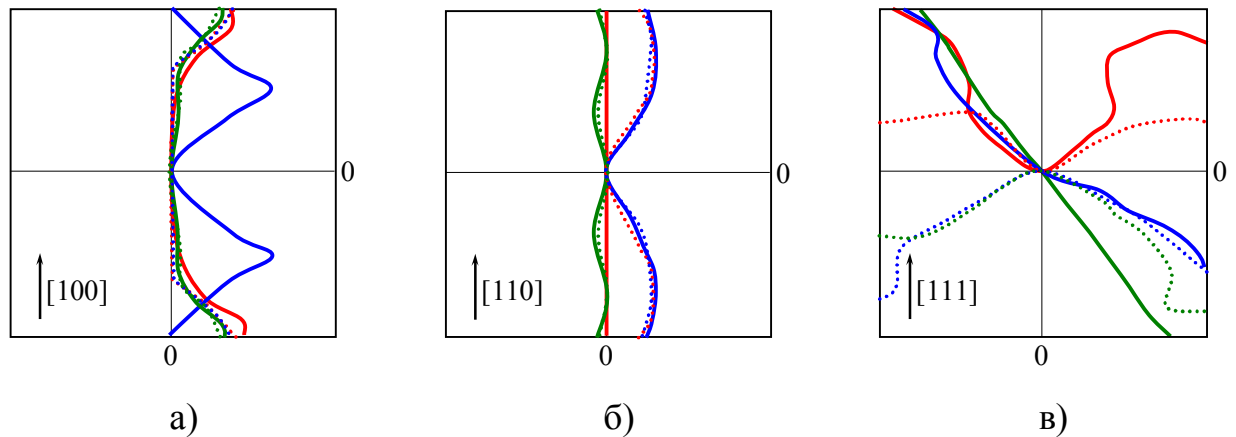


Рис. 3.1.6 Пути облегченного скольжения ГЗ: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Сплошные линии соответствуют специальным ГЗ, а прерывистые – границам общего типа. Красным цветом изображены границы с наименьшим углом разориентации, зеленым – наибольшим. Точка с координатами [0;0] соответствует стабильному состоянию. Стрелкой показано направление оси разориентации. Из рисунка видно, что преимущественное направление облегченного скольжения ГЗ с осью разориентации [100] совпадает с этой осью. Лишь граница $\Sigma 5(013)$ скользит по направлению [110]. Для границ с осью разориентации [110] направление облегченного скольжения также совпадает с осью разориентации. Специальные ГЗ с осью разориентации [111] скользят по направлению [121], а ГЗ общего типа – [131].

Таким образом, расчеты структуры и энергии общих ГЗ, проведенные с учетом всех видов релаксации (сдвиговой, вакансионной и атомной), показали, что стабильная структура ГЗ может быть получена из модели РСУ путем введения необходимого количества вакансий и формирования симметричных структурных элементов. При таком представлении оба типа границ, общие и специальные, могут быть описаны в рамках модели структурных единиц.

3.2 Атомная структура индивидуальных границ зерен

3.2.1 Структура границ зерен специального типа

Расчет свойств ГЗ методом компьютерного моделирования не может быть проведен с достаточной точностью, если не известна их атомная структура. Поэтому любые расчеты характеристик ГЗ требуют знания как можно более точных координат положений атомов в области дефекта. Модель РСУ, как было показано в работах [276, 277], не дает правильных результатов, т.к. в ее структуре присутствуют сближенные атомы, что существенно повышает энергию ГЗ. С точки зрения построения ГЗ наиболее адекватной представляется модель структурных единиц [257]. Однако большой недостаток этой модели состоит в том, что на настоящий момент не существует общепринятых правил построения атомной конфигурации структурных единиц. Для каждой границы они должны строиться индивидуально. Используемая в настоящей работе модель позволяет построить границу в модели структурных единиц, отталкиваясь от структуры в геометрической модели РСУ при использовании процедур вакансионной и атомной релаксации.

Поскольку из теории хорошо известно, что ГЗ специального типа состоят из одинаковых структурных единиц, в то время как ГЗ общего типа состоят из структурных единиц некоторых специальных границ называемых предпочтительными [278], то целесообразно начать рассмотрение структуры ГЗ со спецграниц. На рис. 3.2.1 приведены участки границ специального типа с выделенными структурными элементами, опирающиеся на структурные элементы в модели РСУ.

Для границ с осями разориентации $[100]$ и $[110]$ показаны две, а для $[111]$ – три атомные плоскости. Как видно из рисунка, ГЗ специального типа состоят из одинаковых повторяющихся структурных элементов, которые и являются, по сути, структурными единицами. Структурные единицы существенным образом отличаются от конфигураций в модели РСУ. Основное отличие заключается в том, что некоторые пары атомов, расстояние между которыми мало, заменяются одним, а также присутствием дополнительно внедренных атомов. Тем самым,

число атомов, составляющих структурную единицу, оказывается отличным, чем в модели РСУ. Это является причиной существования в области ГЗ свободного объема.

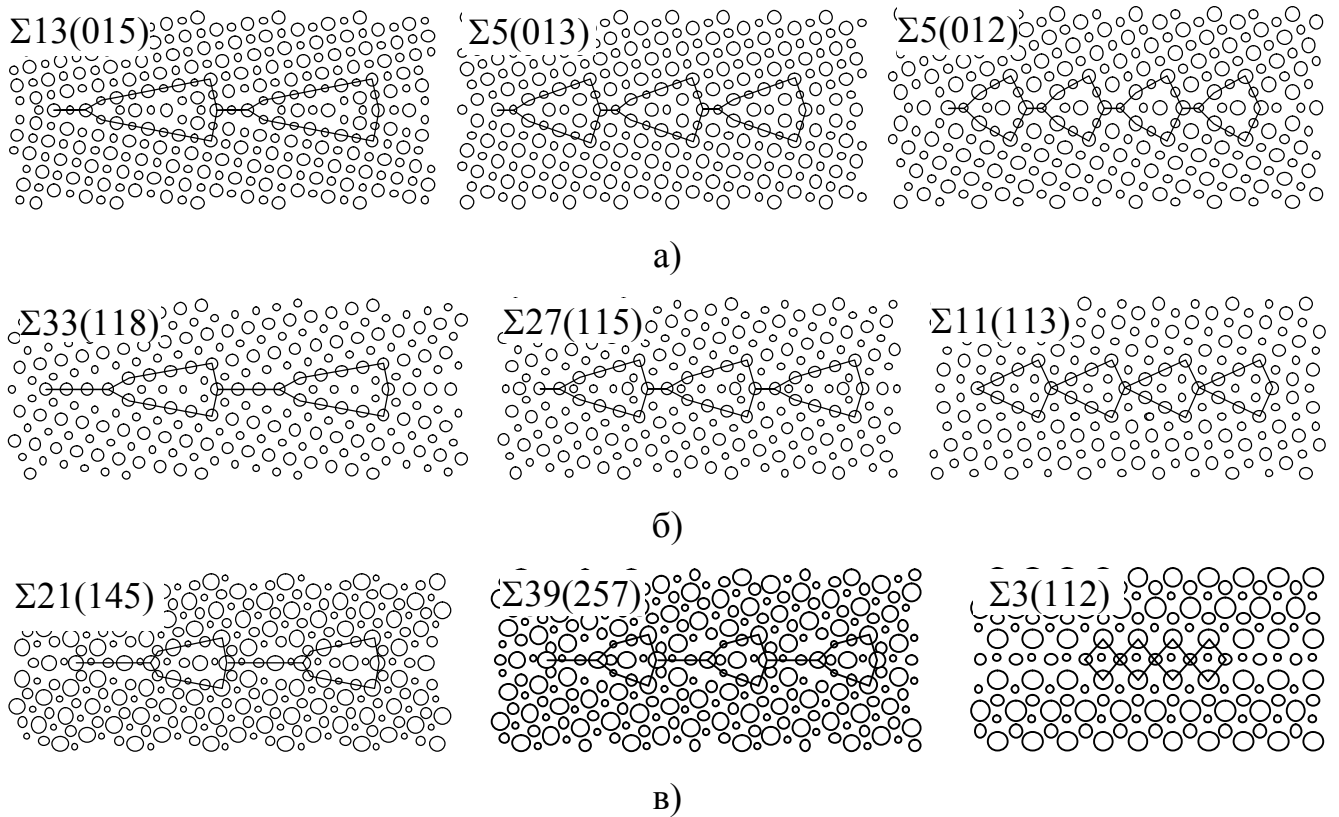


Рис. 3.2.1 Атомные структуры равновесных ГЗ специального типа с отмеченными структурными единицами: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

Нарушение кристаллической структуры в области ГЗ приводит к тому, что атомы вблизи границы находятся в стесненном или «разреженном» состоянии. Характер локальных искажений (сжатия или растяжения) ведет к увеличению потенциальной энергии. Типы искажений представляют большой интерес при исследовании динамических процессов, например, диффузии, сегрегации, плавления по ГЗ и т.д. Чтобы определить вид деформации, для каждого атома были рассчитаны расстояния до ближайших соседей в двух координационных сферах, что позволило определить характер искажений в локальной области, окружающей атом. Распределение деформаций в зернограничном слое приведено на рис. 3.2.2.

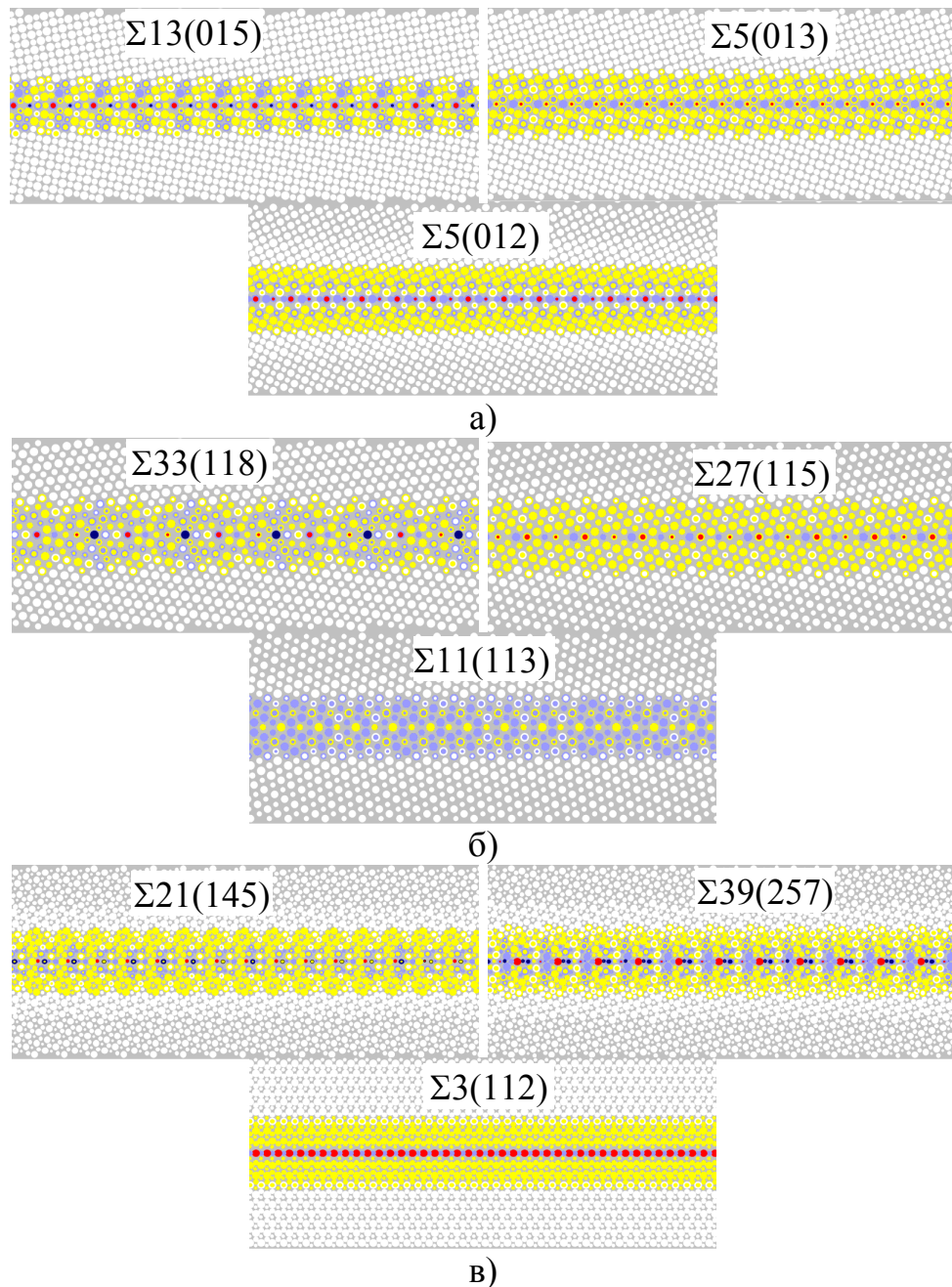


Рис. 3.2.2 Сжатие и растяжение в области ГЗ специального типа: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

Для этого использовалась раскраска атомов. Оттенки синего цвета указывают на атомы в области растяжения: сине-фиолетовый цвет соответствует меньшему растяжению, темно-синий – большему. Красный и желтый цвета указывают на атомы в области сжатия. Наибольшему сжатию соответствует красный цвет. Белым цветом обозначены ненапряженные атомы. Каждый атом представлен в виде круга, внутренняя часть которого окрашена в соответствии с

напряжением ближайшего окружения, а наружная – рассчитанная по второй координационной сфере.

Во всех специальных ГЗ наблюдается чередование областей сжатия и растяжения. Области растяжения по объемной доле преобладают по сравнению с областями сжатия. Исключение составляет ГЗ $\Sigma 11(113)$, для которой в состоянии сжатия приходится по одному атому на структурную единицу. Граница $\Sigma 3(112)$ находится в состоянии сжатия практически полностью, а в состоянии растяжения находится только один атом на структурную единицу.

Видно, что области сжатия практически для всех спецграниц наблюдаются в совпадающих узлах, либо вблизи совпадающих узлов и в центре структурной единицы. Можно отметить, что область сильного сжатия (красные атомы) находится вблизи геометрической плоскости ГЗ, а размер этих областей ограничивается отдельными атомами. Атомы в области сильного растяжения могут располагаться как в плоскости ГЗ, так и на некотором расстоянии от плоскости ГЗ. Таким образом, в слое ГЗ имеются каналы с увеличенным межатомным расстоянием, которые могут служить путями облегченной диффузионной подвижности атомов. Величина свободного объема в этих каналах может быть выше среднего значения для ГЗ в целом.

Функция радиального распределения атомов является важной характеристикой при анализе кристаллической структуры ГЗ. Она позволяет оценить степень кристалличности области ГЗ, т.е. степень отклонения атомов от положений в узлах кристаллической решетки. На рис. 3.2.3 представлены ФРР полностью релаксированных ГЗ специального типа.

Из рисунка видно, что распределение атомов в области ГЗ для большинства спецграниц отличается от распределения в области зерна. Исключение составляют две границы $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$. ФРР данных границ близко к распределению атомов в идеальном кристалле, что говорит об их правильном кристаллическом строении.

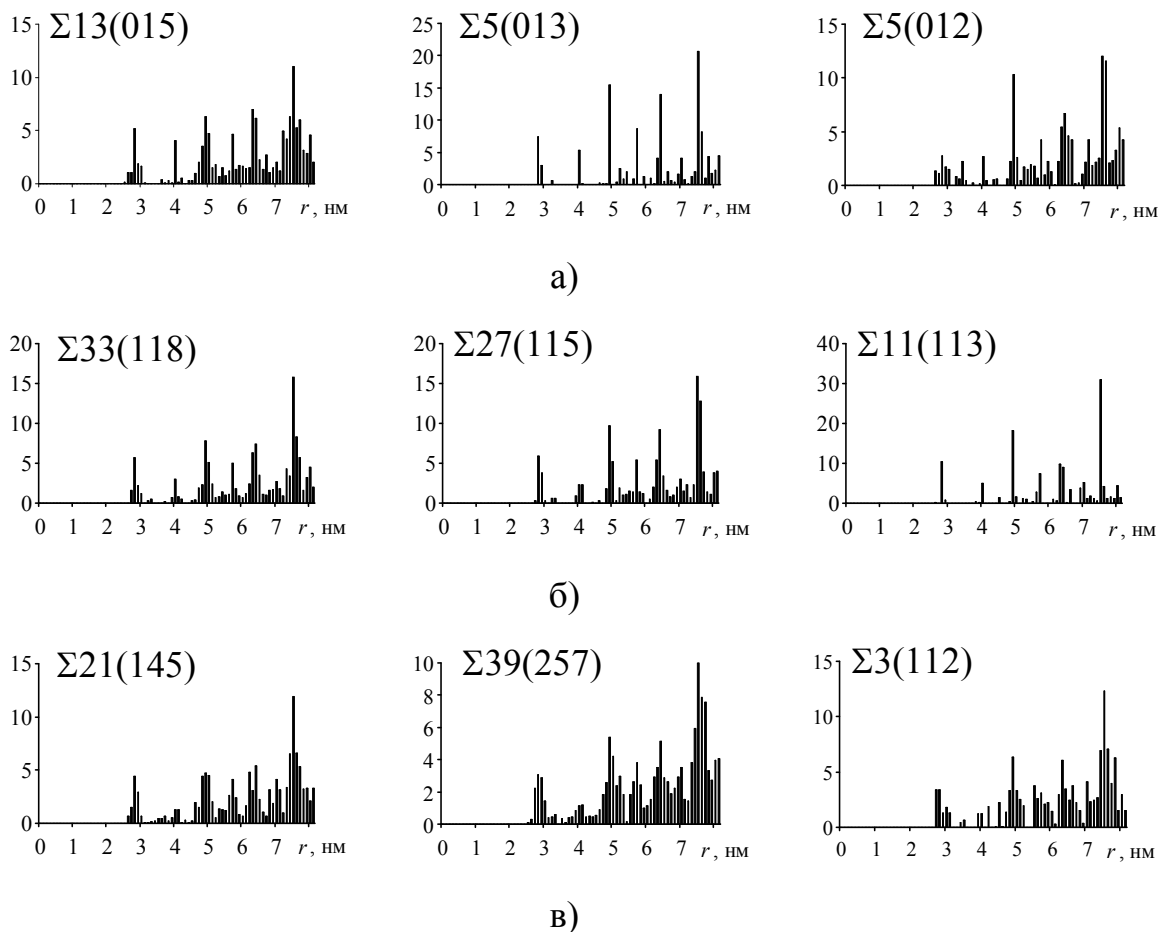


Рис. 3.2.3 Функции радиального распределения атомов для ГЗ специального типа: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

Очевидно, что размытие ФРР вызвано в основном удалением части сильно сблизившихся атомов из области дефекта в процессе вакансионной релаксации, а также последующим сдвигом атомов из узлов кристаллической решетки на этапе атомной релаксации. Для количественного описания атомной структуры зернограничного слоя может служить число атомов, находящихся на соответствующих координационных сферах.

В табл. 3.2.1 приведены координационные числа для зернограничного слоя исследуемых ГЗ. При этом допускалось некоторое отклонение от точного положения на координационных сферах, т.е. подсчет атомов производился в тонком сферическом слое. Толщина сферического слоя равна 0,01 нм, что составляет около 4% от идеального межатомного состояния до ближайших соседей. Видно, что наиболее сильно разрушается кристаллическая структура ГЗ

$\Sigma 5(012)$ и границ с осью разориентации $[111]$, т.к. количество атомов на координационных сферах этих границ наиболее сильно отличается от идеального кристалла. Хорошую структуру имеет ГЗ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$.

Табл. 3.2.1 Распределение атомов по координационным сферам в специальных ГЗ

Ось	Σ	1 к.с.	2 к.с.	3 к.с.	4 к.с.	5 к.с.	6 к.с.
100	13(015)	5.17	4.06	6.33	4.64	6.94	2.02
	5(013)	7.48	5.3	15.51	8.64	13.94	4.12
	5(012)	2.8	2.7	10.31	4.24	6.67	4.27
110	33(118)	5.71	3.07	7.77	5.07	7.37	2.7
	27(115)	5.94	2.33	9.73	5.43	9.19	3.07
	11(113)	10.42	5.04	18.11	7.39	9.93	5.31
111	21(145)	4.47	1.3	4.71	4.14	5.39	4.14
	39(257)	3.1	1.17	5.39	3.81	5.17	3.53
	3(112)	3.4	1.29	6.36	3.1	3.46	4.13
Идеальный кристалл		12	6	24	12	24	8

3.2.2 Структура границ зерен общего типа

Модель структурных единиц предполагает, что ГЗ общего типа состоят из структурных элементов специальных ГЗ, чередующихся в определенной последовательности. Однако данная модель не позволяет выявить порядок чередования структурных элементов, а так же их вид. В нашей модели формирование кристаллогеометрии границы никак не связано с подобным подходом. Тем не менее, границу общего типа можно представить в виде набора таких элементов. Есть еще одна особенность. В модели структурных единиц предполагается, что ГЗ общего типа представляется как чередование всего двух структур, относящихся к границам специального типа, углы разориентации которых больше и меньше угла разориентации данной границы. На рис. 3.2.4 представлены структуры ГЗ общего типа с выделенными структурными элементами.

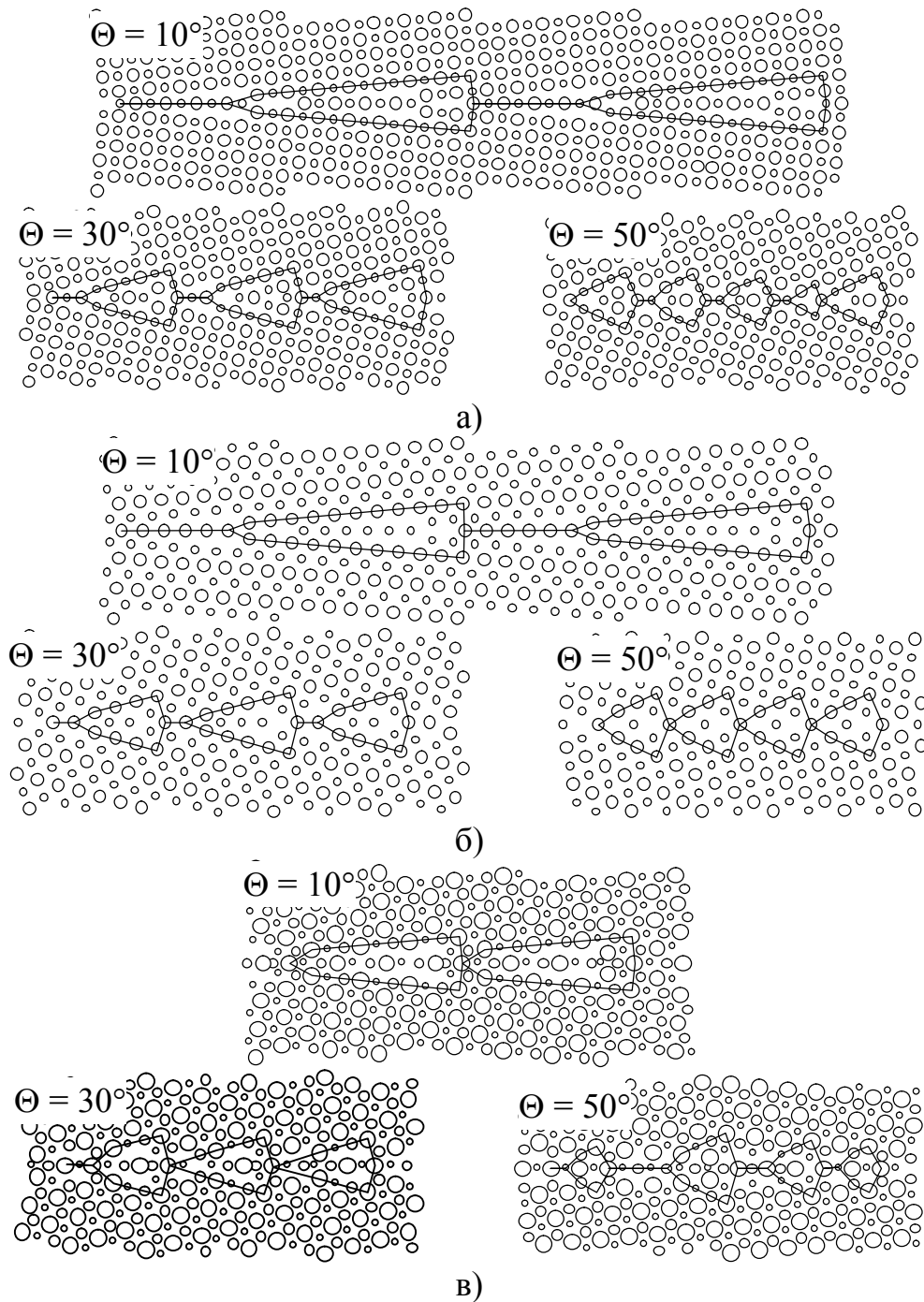


Рис. 3.2.4 Атомные структуры равновесных ГЗ общего типа с отмеченными структурными единицами: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Из рисунка видно, структурных элементов может быть и больше двух, как, например, для большеугловых границ с осью разориентации [111] и 50°-я с осью разориентации [100]. А 50°-я граница с осью разориентации [110] состоит из одинаковых элементов. Все малоугловые границы могут быть представлены в виде краевых дислокаций с участками почти идеального кристалла. Таким

образом, можно сделать вывод о том, что структура ГЗ общего типа определяется ее кристаллогеометрическими параметрами (угол и ось разориентации) и ее заранее предсказать не представляется возможным.

Распределение напряжений представлены на рис. 3.2.5. Раскраска атомов выполнена аналогично раскраске из раздела 3.2.2. В общих ГЗ, так же как и в случае специальных, происходит чередование областей сжатия и растяжения. Последовательность этих областей носит квазирегулярный характер.

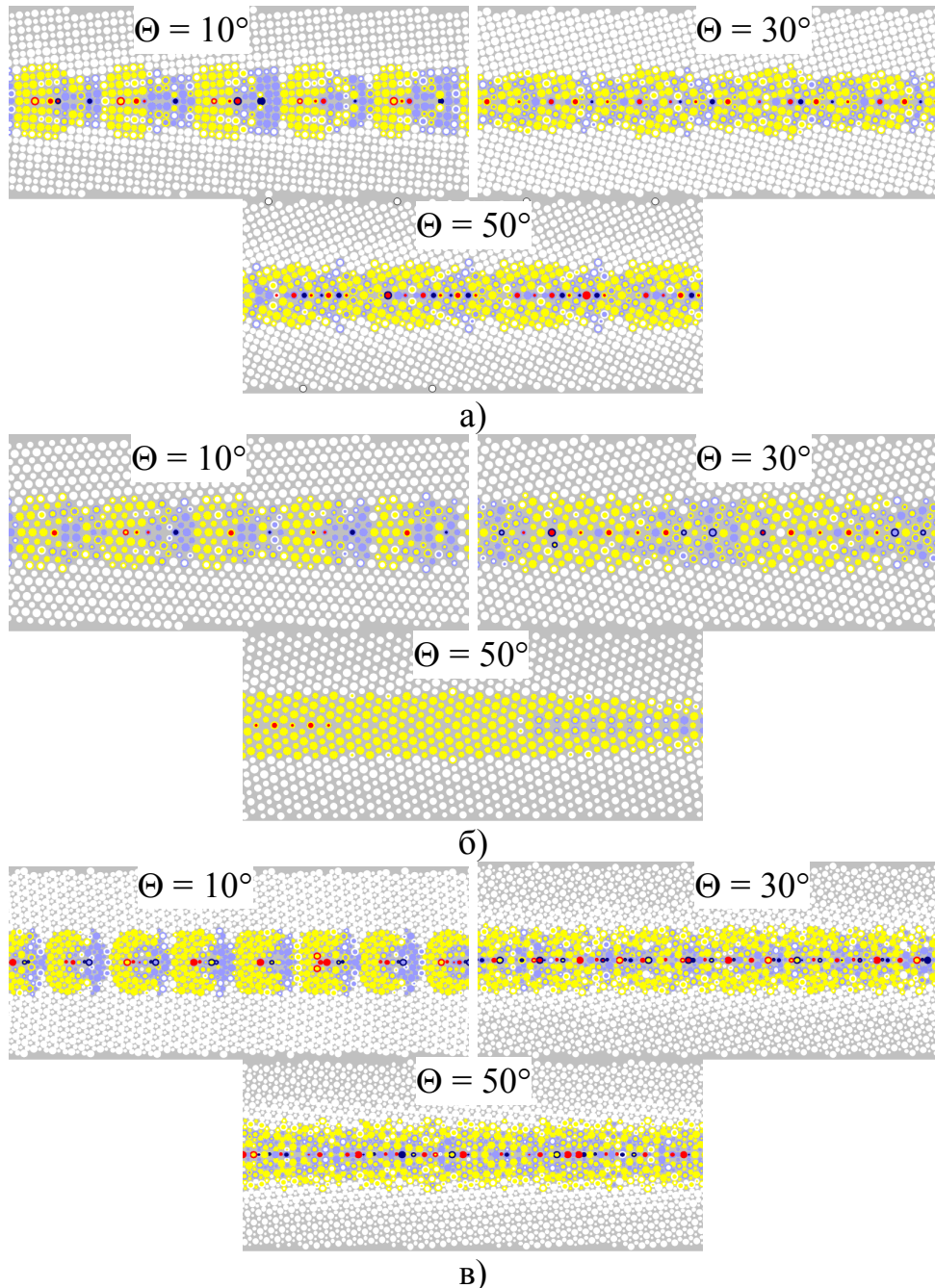


Рис. 3.2.5 Сжатие и растяжение в области ГЗ общего типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

В малоугловых ГЗ области растяжения и сжатия четко чередуются. Размеры областей примерно одинаковы. Линии краевых дислокации этих ГЗ проходят по границе областей сжатия и растяжения, и направлены вдоль оси разориентации ГЗ. Области сжатия и растяжения обширны и захватывают большие группы атомов. С увеличением угла разориентации поля напряжений границ с осями $[100]$ и $[111]$ рассеиваются, т.е. лишь небольшое окружение соседних с выбранным атомов находится в таком же состоянии (сжатия или растяжения). Для границ с осью разориентации $[110]$ области сжатия и растяжения увеличиваются в направлении вдоль ГЗ.

Как и для специальных ГЗ степень кристалличности структуры была оценена с помощью ФРР. На рис. 3.2.6 представлены ФРР для полностью релаксированных границ.

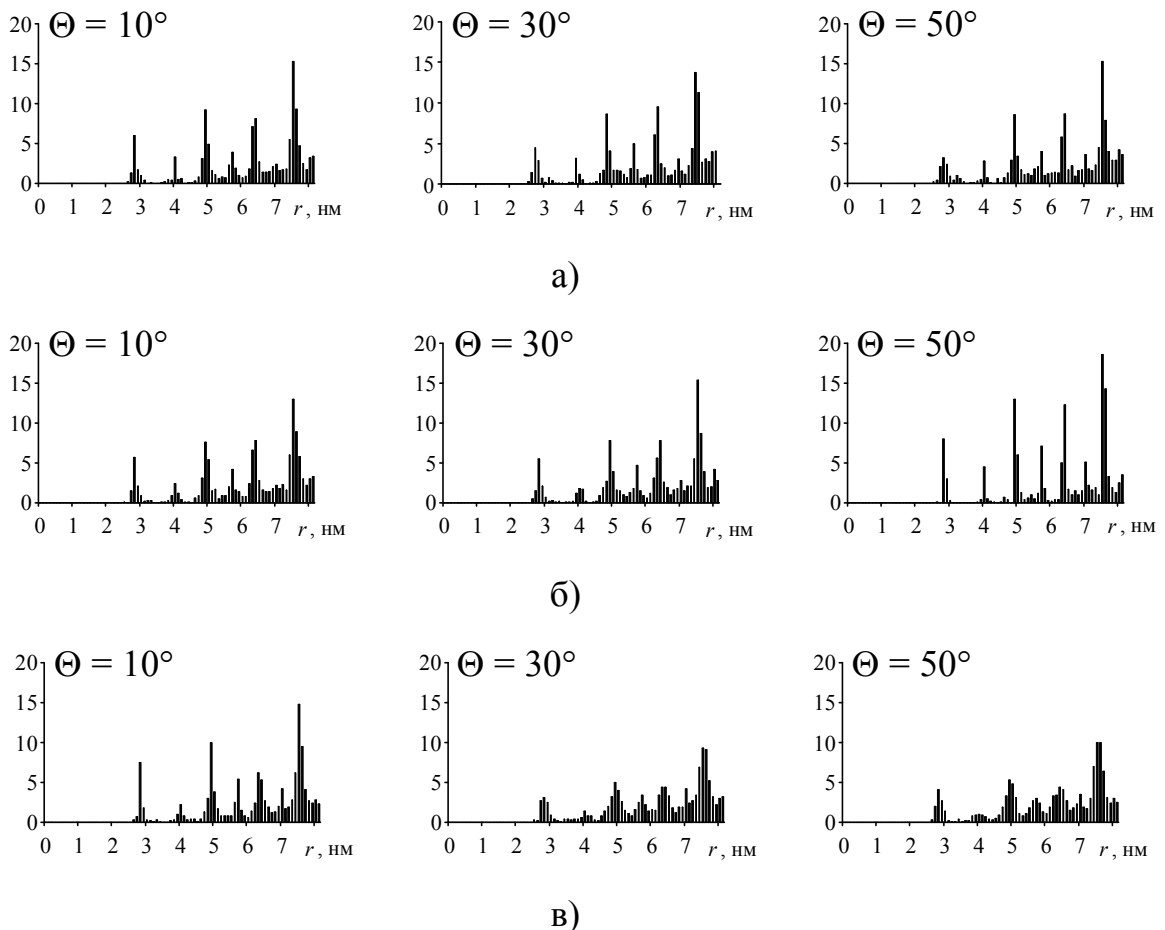


Рис. 3.2.6 Функции радиального распределения атомов для ГЗ общего типа: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

В отличие от границ специального типа ФРР общих ГЗ являются размытыми. Количество атомов на координационных сферах (табл. 3.2.2) практически одинаковое. С точки зрения кристаллической структуры данные ГЗ являются одинаковыми по своим свойствам. Из таблицы видно, что наиболее размытыми являются большеугловые границы с осью разориентации [111].

Табл. 3.2.2 Распределение атомов по координационным сферам в ГЗ общего типа

Ось	$\Theta, ^\circ$	1 к.с.	2 к.с.	3 к.с.	4 к.с.	5 к.с.	6 к.с.
100	10	6,00	3,34	9,19	3,94	8,10	2,46
	30	4,47	3,19	8,56	4,96	9,51	3,07
	50	3,27	2,87	8,57	3,99	8,73	3,64
110	10	5,68	2,44	7,63	4,27	7,84	2,27
	30	5,54	1,81	7,82	4,75	7,78	2,87
	50	8,57	4,50	12,94	7,13	12,25	5,16
111	10	7,53	2,24	10,03	5,40	6,17	4,27
	30	3,10	1,48	5,06	3,39	4,44	4,27
	50	4,16	1,01	5,34	3,07	4,40	3,57
Идеальный кристалл		12	6	24	12	24	8

3.2.3 Базовые структурные элементы границ зерен

Структура индивидуальных ГЗ, рассмотренная в предыдущих пунктах, казалось бы является индивидуальной. Однако при более внимательном рассмотрении в них можно увидеть общие структурные особенности. Начнем с границ с осью разориентации [100]. Так как каждая ГЗ специального типа состоит из набора одинаковых структурных элементов, то логично будет начать рассмотрение со специальных границ. Начнем с двух наиболее изученных границ – $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$. Структурные элементы этих ГЗ в нашей модели представлены на рис. 3.2.7 [279, 280]. Большими кругами обозначены атомы ближней к наблюдателю плоскости, а маленькими – следующей за ней плоскости, которая находится на расстоянии $a/2$. Каждый элемент данных границ может быть представлен в виде набора групп атомов, выделенных линиями и обозначенными символами «А» и «В». Серым цветом ограничены структурные элементы границ в

модели РСУ, а стрелка означает то, что элемент смещен на одну плоскость от наблюдателя. Объемный вид этих групп атомов представлен на рис. 3.2.7в и рис. 3.2.7г соответственно. Данные структурные элементы получаются из структуры РСУ при удалении двух атомов на один период повторяемости.

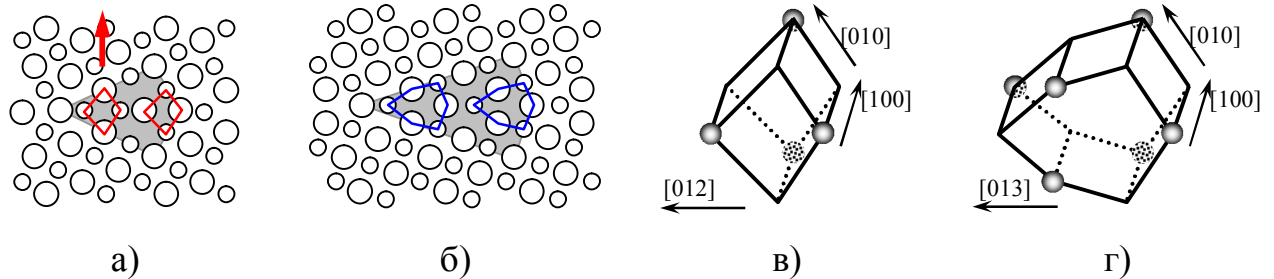


Рис. 3.2.7 Структурные элементы специальных ГЗ $\Sigma 5(012)$ (а) и $\Sigma 5(013)$ (б) и базовые структурные элементы типа A (в) и типа B (г)

Углы разориентации специальных границ $\Sigma 29(025)$ и $\Sigma 29(037)$ лежат между границами $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$. В соответствии с моделью структурных единиц данные границы могут иметь собственные структурные элементы, либо состоять из элементов границ представленных на рис. 3.2.7. На рис. 3.2.8 представлены структурные элементы этих границ. Граница $\Sigma 29(025)$ состоит из строго чередующихся групп типа A и B , расстояние между которыми примерно равно радиусу первой координационной сферы. В структуре границы $\Sigma 29(037)$ наряду с элементами типа A и B присутствует группа атомов, являющаяся РСУ структурой границы $\Sigma 5(012)$. Ее объемный вид представлен на рис. 3.2.8.

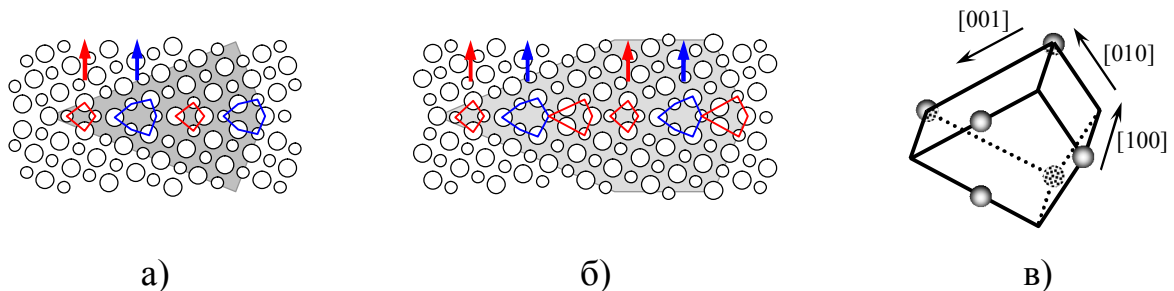


Рис. 3.2.8 Структура специальных ГЗ (а) $\Sigma 29(025)$ (а) и $\Sigma 29(037)$ (б) и РСУ модификация базового структурного элемента типа A (в)

Рассмотрим структуру специальных ГЗ со значениями угла разориентации больше, чем у границы $\Sigma 5(012)$. Их периоды представлены на рис. 3.2.9. На рисунке границы расположены в порядке возрастания их углов Θ слева направо и

сверху вниз. При внимательном изучении структуры этих границ были обнаружены две особенности. Во-первых, все границы составлены из структурных элементов типа A и его РСУ модификации, т.е. структурных элементов границы $\Sigma 5(012)$. Во-вторых, по мере увеличения угла разориентации Θ , расстояние между структурными элементами растёт, а область бикристалла между ними представляет собой почти идеальный кристалл. Анализ границ общего типа показал, что все границы с $\Theta \geq 54^\circ$ тоже состоят из этих элементов. Эти особенности являются вполне логичными. При развороте кристалла вокруг оси разориентации граница образуется сочленением плоскостей типа (001) . Угол между этими плоскостями и является углом Θ . При проведении вакансионной релаксации часть из атомов этих плоскостей объединяются в один, образуя распределенную вакансию и, следовательно, элементы типа A . Там где возникновение распределенной вакансии оказывается энергетически не выгодным, образуется элемент типа РСУ модификация элемента A . Промежутки между структурными элементами заполняются участками почти идеального кристалла. При увеличении угла разориентации границу можно рассматривать как структуру образованную сочленением плоскостей (110) под малыми углами. При увеличении угла Θ угол между этими плоскостями уменьшается, что и приводит к образованию участков идеального кристалла.

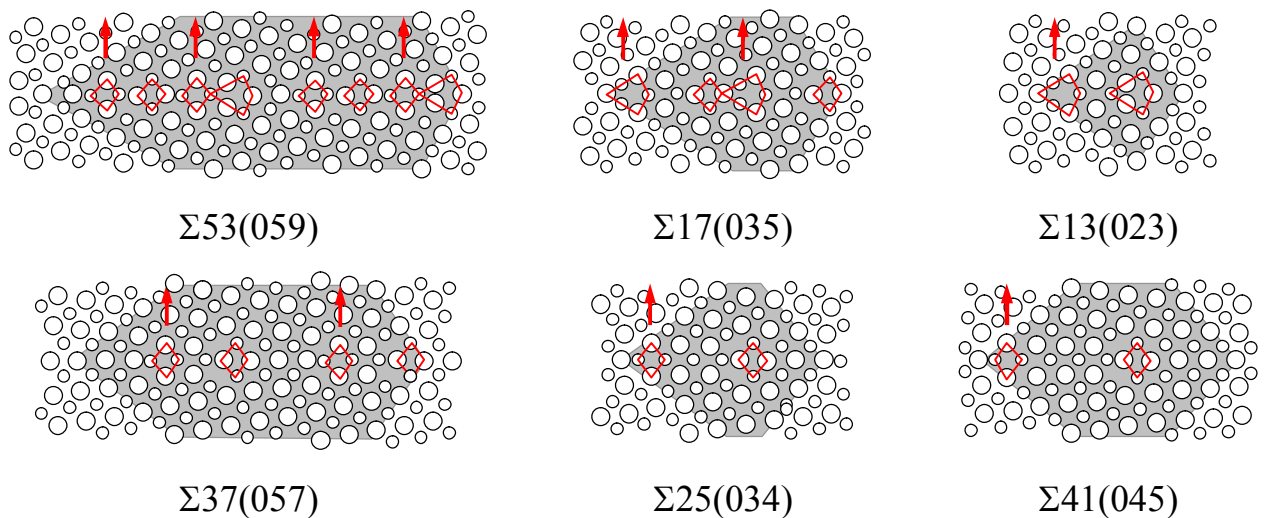


Рис.3.2.9 Структура специальных ГЗ с углами разориентации больше, чем у $\Sigma 5(012)$

Структура специальных ГЗ с углами разориентации меньше, чем у $\Sigma 5(013)$ имеет вид, представленный на рис. 3.2.10. Границы представлены в порядке уменьшения их углов разориентации слева направо и сверху вниз. Как и в случае границ с углами $\Theta \geq 53.13^\circ$ наблюдаются две особенности: границы составлены из структурных элементов типа *B*, т.е. структурных элементов границы $\Sigma 5(013)$ и по мере уменьшения угла разориентации, расстояние между структурными элементами растёт, а область между ними представляет собой почти идеальный кристалл. Анализ границ общего типа показал, что структурные элементы типа *B* встречаются в структурах с $15^\circ \leq \Theta \leq 50^\circ$.

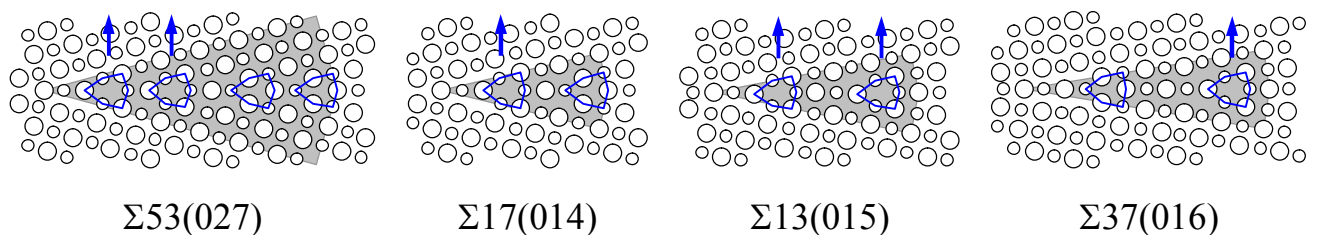


Рис.3.2.10 Структура большеугловых границ специального типа с углами разориентации меньше, чем у $\Sigma 5(013)$

Такая структура большеугловых границ объясняется тем, что при уменьшении угла разориентации с одной стороны все больше атомов плоскостей (001) сближается друг с другом, а с другой образуются области с значительным избыточным объемом. В процессе вакансионной релаксации образовавшиеся полости заполняются дополнительными атомами, а один из сблизившихся удаляется. Например, ГЗ $\Sigma 53$ и $\Sigma 17$ содержат по шесть и четыре распределенные вакансии соответственно. В границах $\Sigma 13$ и $\Sigma 27$ наряду с распределенными вакансиями, число которых четыре и шесть соответственно, на период повторяемости добавляется по два дополнительных атома.

Еще две специальные ГЗ $\Sigma 25$ и $\Sigma 41$ можно отнести к малоугловым, т.к. их углы разориентации равны 16.26° и 12.68° соответственно. Базовый структурный элемент этих границ отличается от базовых структурных элементов большеугловых ГЗ. На рис. 3.2.11а и 3.2.11б изображены периоды повторяемости данных границ, а на рис. 6в объемный вид структурного элемента этих ГЗ, обозначенный нами символом «С». Как и в случае большеугловых границ с

уменьшением угла разориентации увеличивается расстояние между базовыми элементами.

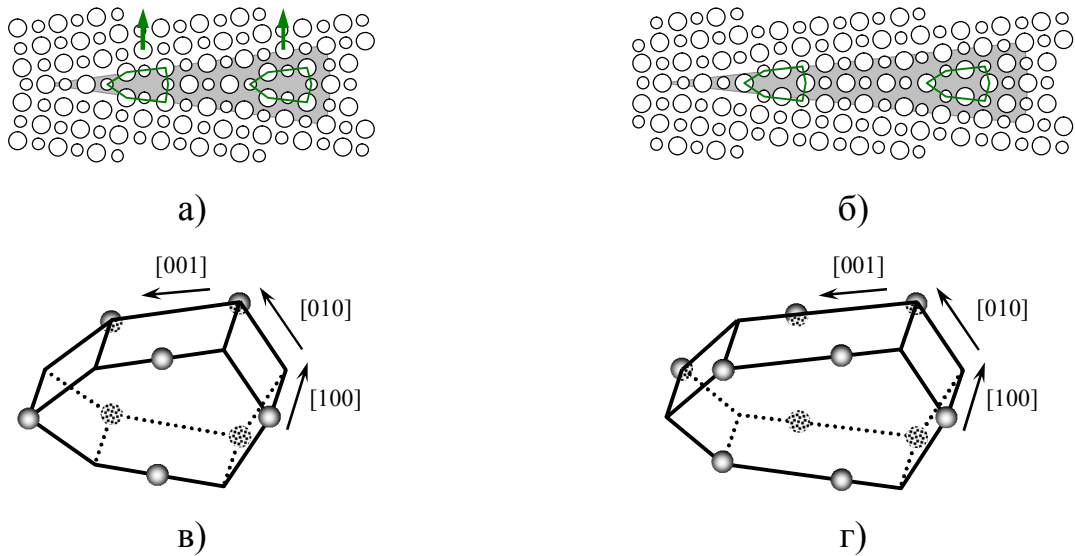


Рис. 3.2.11. Структура специальных ГЗ с малыми углами разориентации $\Sigma 25(017)$ (а) и $\Sigma 41(019)$ (б). Базовые структурные элементы ГЗ типа *C* (в) и типа *D* (г)

Анализ структуры малоугловых ГЗ общего типа показал, что постепенная смена структурных элементов с типа *B* на тип *C* происходит, когда угол разориентации становится меньше 23° . А в границах с углами разориентации меньше 15° элемент типа *B* не встречается. Наряду с структурными элементами типа *C* в малоугловых ГЗ общего типа присутствуют так же элементы типа *D*, объемный вид которых представлен на рис. 3.2.11г, причем с уменьшением угла Θ элементов типа *C* становится все меньше, а элементов типа *D* больше. Минимальный угол разориентации в котором было отмечено наличие структурных элементов *C* был равен 8° .

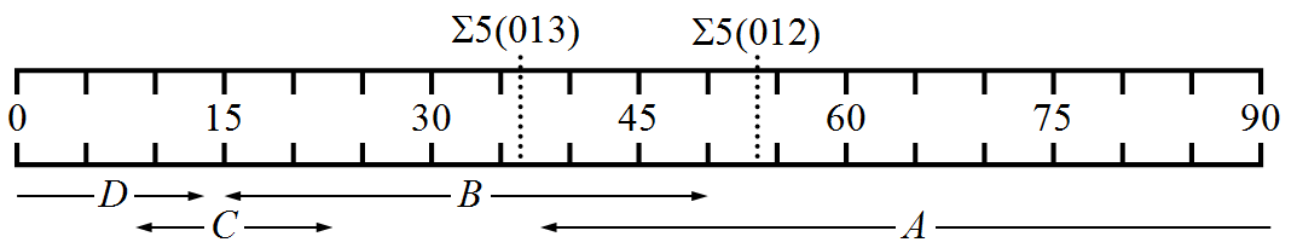


Рис. 3.2.12 «Шкала» базовых структурных элементов ГЗ с осью разориентации $[100]$

Таким образом, структура всей совокупности ГЗ с осью разориентации $[100]$ состоит всего из четырех структурных элементов, которые мы назвали базовыми структурными элементами. На рис. 3.2.12 представлена «шкала» базовых структурных элементов. Эта «шкала» показывает в пределах каких углов разориентации границы зерен содержат базовые структурные элементы определенного типа.

Поиск базовых структурных элементов с осью разориентации $[110]$ начнем с ГЗ с самыми низкими зернограничными энергиями $[80]$, т. е. $\Sigma 3(111)$ и $\Sigma 11(113)$ $[281, 282]$. На рис. 3.2.13а и 3.2.13б изображены участки этих границ после всех видов релаксационных процедур. Серым цветом ограничены элементы границ в модели РСУ, а линиями разного типа группы атомов, являющиеся базовыми структурными элементами типа A и C . Объемный вид этих элементов представлен на рис. 3.2.13в и 3.2.13г. Видно, что границы $\Sigma 3(111)$ и $\Sigma 11(113)$ стабильны в модели РСУ. По этой же причине данные ГЗ имеют низкие значения энергии.

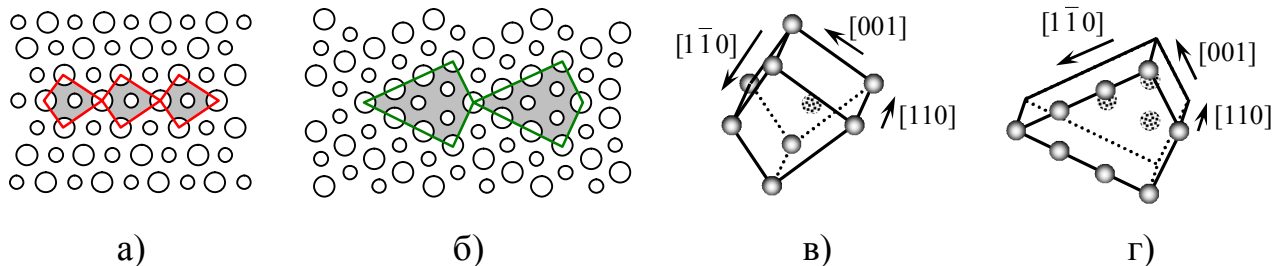


Рис. 3.2.13 Структура специальных ГЗ $\Sigma 3(111)$ (а) и $\Sigma 11(113)$ (б) и базовые структурные элементы типа A (в) и типа C (г)

Еще одна граница с малым значением Σ – это граница $\Sigma 3(112)$. На рис. 3.2.14а представлена стабильная структура этой ГЗ. Однако данная граница в модели РСУ имеет высокие значения энергии. Ее структурный элемент в модели РСУ, названный базовым элементом B , содержит два атома сильно сближенных друг с другом (рис. 3.2.14б). На рисунке эти атомы обведены овалом. Удаление одного атома значительно понижает энергию границы и стабилизирует ее структуру. Это эквивалентно введению в структуру одной распределенной вакансии на структурный элемент. Полученная структура и ее объемный вид изображены на рис. 3.2.14в и 3.2.14г соответственно.

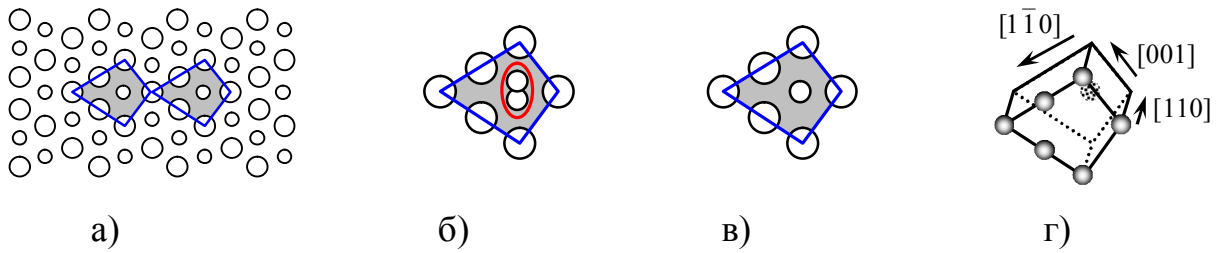


Рис. 3.2.14 Структура специальной ГЗ $\Sigma 3(112)$ (а), структурный элемент типа B в модели РСУ (б), его модификация (в) и объемный вид этой модификации (г)

Границы $\Sigma 41(338)$ и $\Sigma 33(225)$ имеют углы разориентации меньше, чем у $\Sigma 3(112)$ и больше, чем $\Sigma 11(113)$. С точки зрения модели структурных единиц они либо должны иметь собственные атомные структуры, либо состоять из структурных элементов типа B и C . Периоды повторяемости этих границ изображены на рис. 3.2.15а и 3.2.15б соответственно. В данных атомных структурах были найдены базовые элементы B , C и модифицированный элемент, который получается введением одной вакансии в структуру C . На рис. 3.2.15в овалом обведены те атомы, которые «объединяются» в один, а на рис. 3.2.15г и 3.2.15д модификация базового элемента C и ее объемный вид.

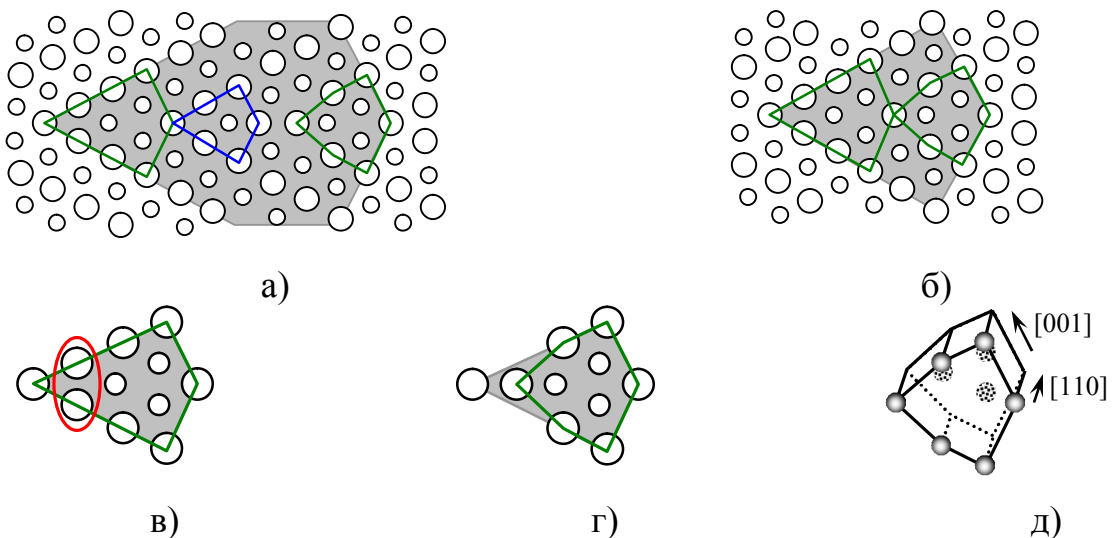


Рис. 3.2.15 Структура специальных ГЗ $\Sigma 41(338)$ (а), $\Sigma 33(225)$ (б), структурный элемент типа C в модели РСУ (в), его модификация (г) и объемный вид этой модификации (д)

Граница $\Sigma 9(114)$ имеет угол разориентации меньше чем у ГЗ $\Sigma 11(113)$. Период повторяемости данной границы в модели РСУ изображен на рис. 3.2.16а.

Однако в таком виде граница имеет высокие значения энергии, т.к. в ней существует область, в которой имеется большой избыточный объем. Для стабилизации структуры в эту область необходимо внести дополнительный атом. На рис. 3.2.16б этот атом отмечен стрелкой. Кроме того, часть атомов в этой структуре является сближенной на расстояние меньше равновесного. На рис. 3.2.16б эти пары атомов обведены овалами. На рис. 3.2.16в–3.2.16з изображены модификации базового структурного элемента типа D с различным количеством вакансий.

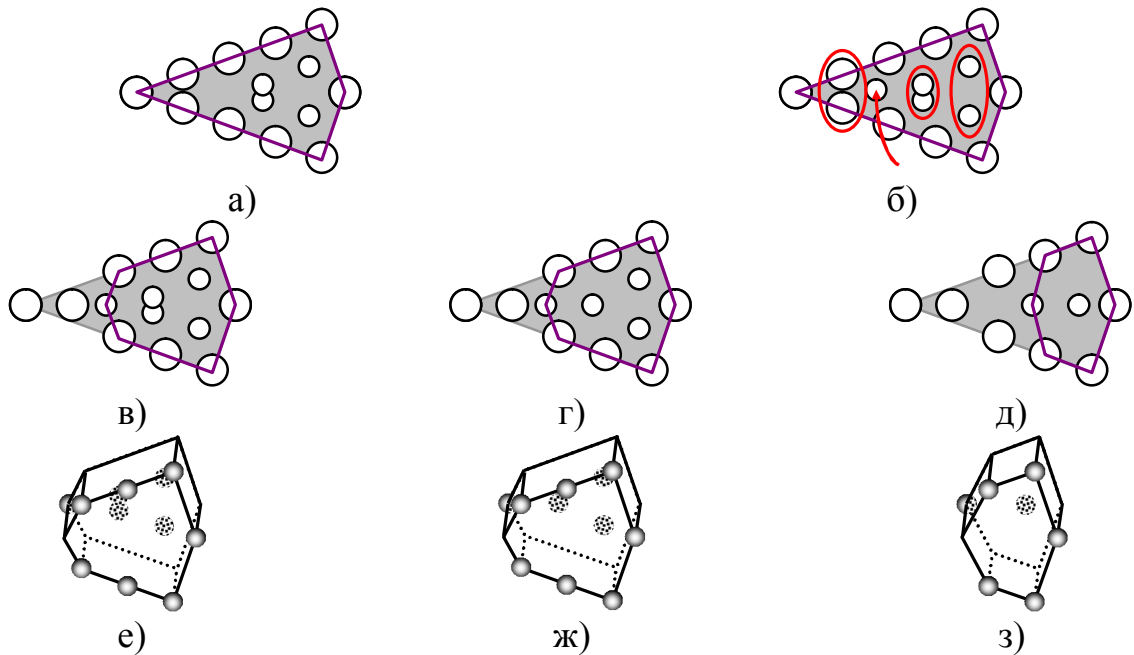


Рис. 3.2.16 Структурный элемент типа D в модели РСУ (а), модификации элемента типа D (б, в, г, д) и объемный вид модификаций (е, ж, з)

Рассмотрим структуры границ, у которых угол разориентации меньше чем у $\Sigma 9(114)$. Структуры этих границ изображены на рис. 6 в порядке увеличения их углов. Видно, что все они состоят из модификаций структурного элемента типа D . Часть структурных элементов смещено на одну плоскость от наблюдателя, что отмечено на рисунках стрелками. Нужно отметить, что элементы типа D в чистом виде не встречались, даже граница $\Sigma 9(114)$ может быть представлена только чередованием модификаций этого элемента (рис. 3.2.17).

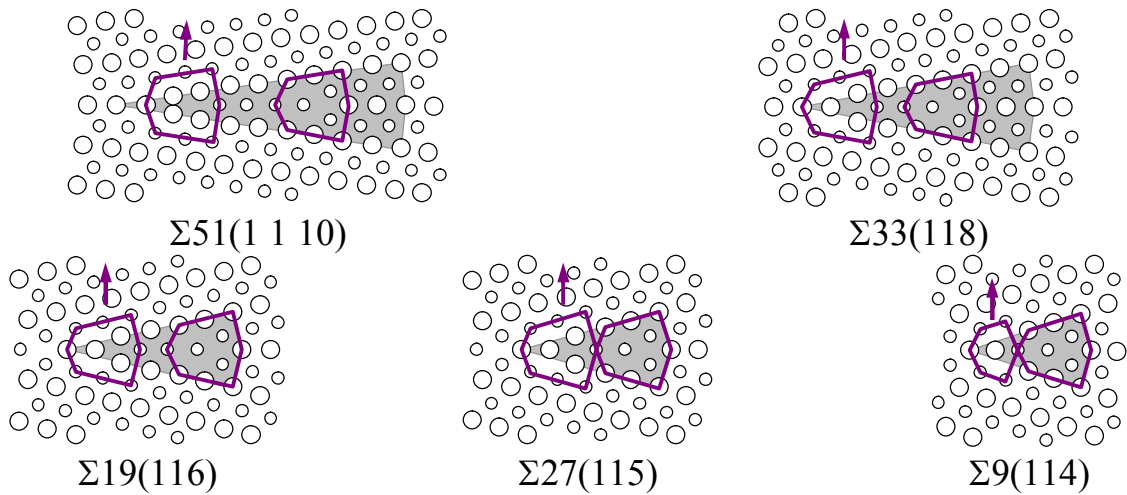


Рис. 3.2.17 Структура специальных ГЗ

Для всех рассмотренных ГЗ существуют «зеркальные» границы с углами разориентации $\Theta > 90^\circ$. Как видно из табл. 2.1.2 эти границы также имеют обратную плотность совпадающих узлов $\Sigma \leq 51$, а если сложить два угла ГЗ с одинаковым Σ , то получится 180° . Атомные структуры зеркальных ГЗ приведены на рис. 3.2.18 в порядке уменьшения угла разориентации. Для этих границ, характерны "зеркальные" базовые структурные элементы, из которых они состоят. Атомные структуры $\Sigma 51(551)$, $\Sigma 33(441)$ и $\Sigma 19(331)$ содержат «зеркальные» модификаций элемента D .

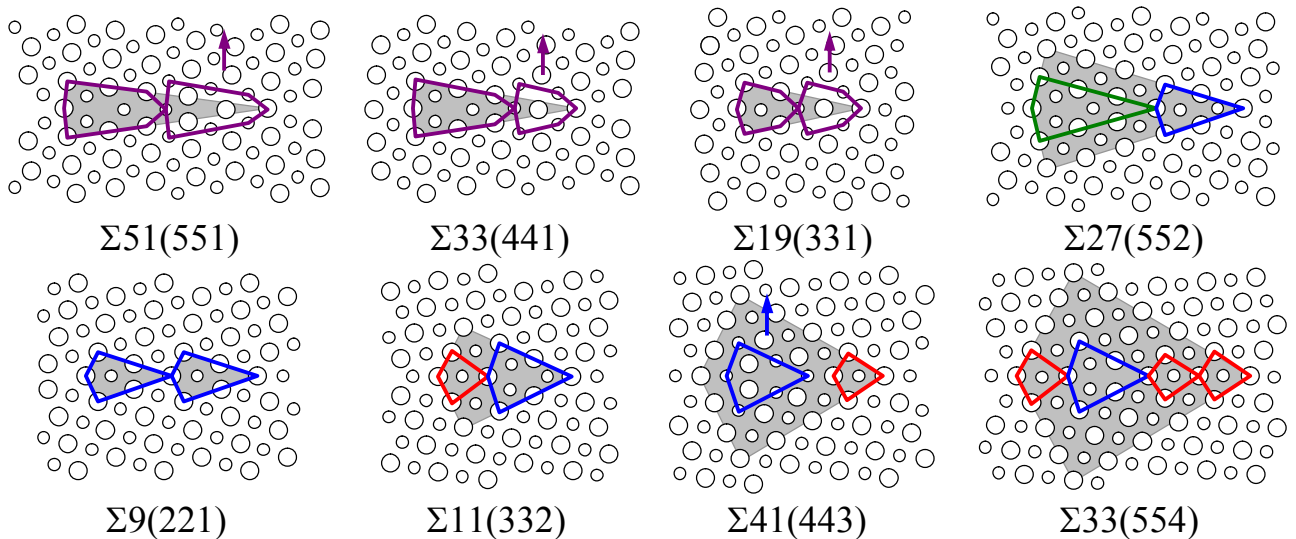


Рис.3.2.18. Структуры «зеркальных» ГЗ

По мере приближения угла разориентации к 90° в структуре появляется сначала элемент C , а потом элементы B и A , причем в границе $\Sigma 11(332)$ присутствует модификация элемента B с лишним атомом. Из всего списка, представленного в табл. 2.1.2 осталось еще две ГЗ – $\Sigma 17(223)$ и $\Sigma 17(334)$ с углами

разориентации $\Theta = 86,63^\circ$ и $\Theta = 93,37^\circ$ соответственно. Эти две ГЗ расположены между границами $\Sigma 3(112)$ и $\Sigma 3(111)$. Граница $\Sigma 17(223)$ состоит из элементов A и B , а $\Sigma 17(334)$ из элементов типа A и участка почти идеального кристалла.

Поскольку границы специального типа состоят из рассмотренных выше базовых структурных элементов, то логично предположить, что и границы общего типа так же составлены из них. Анализ структуры ГЗ общего типа позволил определить границы углов разориентации, в которых встречаются базовые структурные элементы и их модификации (рис. 3.2.19). Из рисунка видно, что любая граница может состоять из одного или двух базовых структурных элементов (включая их модификации). Все малоугловые границы состоят из модификаций базового структурного элемента типа D . «Шкала» базовых структурных элементов симметрична относительно специальной границы $\Sigma 3(111)$, а элемент типа C находится в самом узком диапазоне углов разориентации, т.е. является промежуточным между элементами типа B и D .

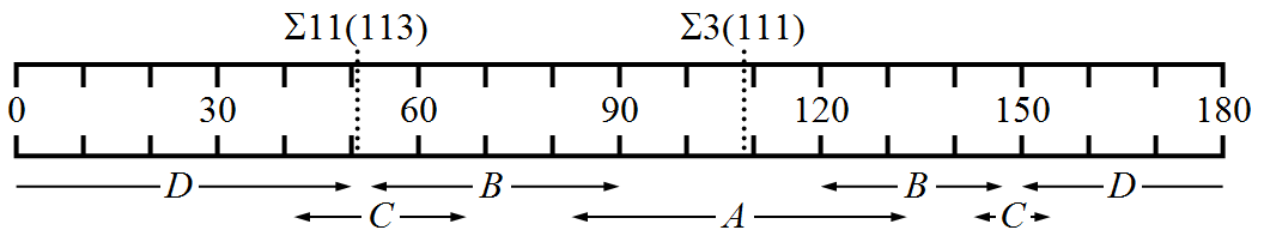
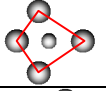
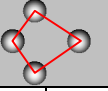
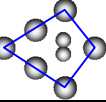
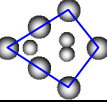
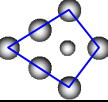
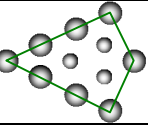
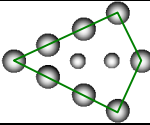
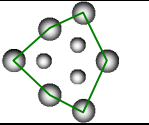
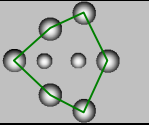
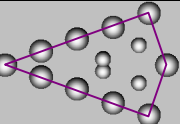
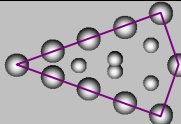
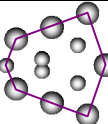
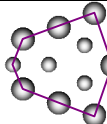
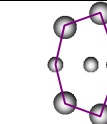


Рис. 3.2.19. «Шкала» базовых структурных элементов ГЗ с осью разориентации $[110]$

Таким образом, проведенный анализ атомной структуры ГЗ наклона с осью разориентации $[110]$ позволил определить базовые структурные элементы этих ГЗ. Обнаружены четыре структуры, изображенные в левом столбце табл. 3.2.3 и их модификации. Модификации структурных элементов получаются внесением в структуру дополнительных атомов или вакансий. Серым цветом выделены те базовые элементы, которые в структуре рассмотренных границ не встречались.

Таблица 3.2.3 Базовые структуры границ зерен наклона типа $[110]$

Структура РСУ	Модификации БЭ				
<i>A</i> 					
<i>B</i> 					
<i>C</i> 					
<i>D</i> 					

Поиск базовых структурных элементов начнем с ГЗ с самыми маленькими значениями обратной плотности совпадающих узлов, т.е. $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 7(123)$ и $\Sigma 13(134)$ [282] (как будет показано в п.3.3 они же имеют самые низкие энергии). На рис. 3.2.20а-3.2.20в изображены участки этих границ после всех видов релаксационных процедур. Серым цветом ограничены элементы границ в модели РСУ, а линиями разного типа группы атомов, являющиеся базовыми структурными элементами типа *A*, *B* и *C*.

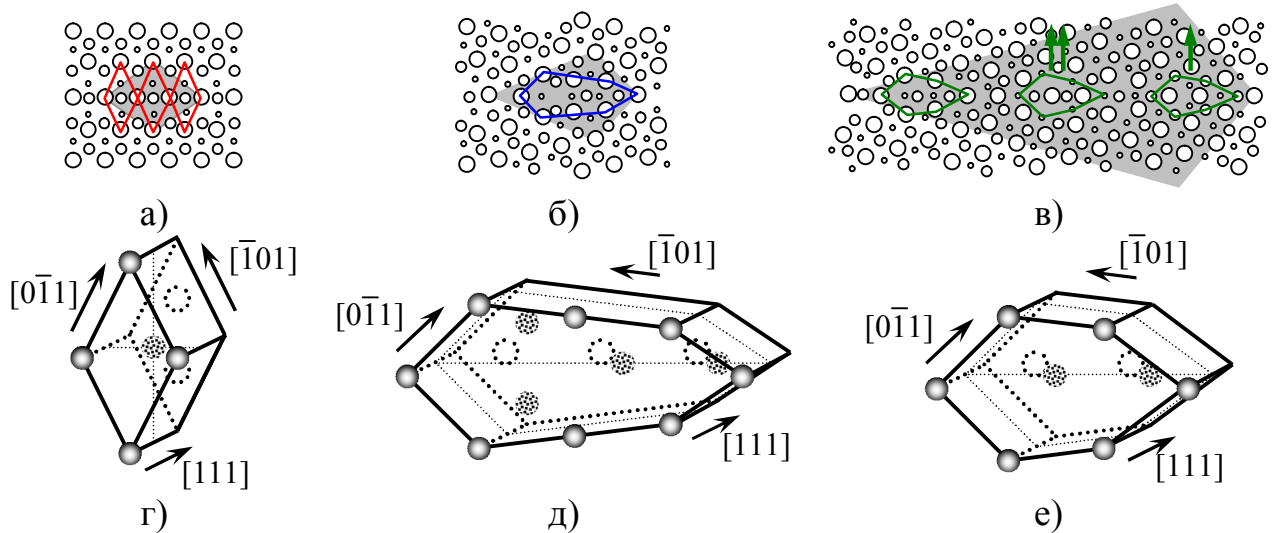


Рис. 3.2.20. Структура специальных ГЗ $\Sigma 3(112)$ (а), $\Sigma 7(123)$ (б) и $\Sigma 13(134)$ (в) базовые структурные элементы типа *A* (г), *B* (д) и *C* (е)

Объемный вид этих элементов представлен на рис. 3.2.20г-3.2.20е. Согласно модели структурных единиц данная конфигурация атомов должны входить и в другие границы. По этой же причине данные ГЗ имеют низкие значения энергии. Стрелка на рисунке 3.2.20с означает, что элемент сдвинут на одну плоскость от

наблюдателя, а двойная стрелка – что элемент сдвинут на две плоскости. Между структурными элементами прослеживается структура близкая к идеальному кристаллу.

На рис. 3.2.21 представлены стабильные структуры ГЗ угол разориентации которых лежит в интервале между углами разориентации границ $\Sigma 7$ и $\Sigma 3$. Границы расположены в порядке уменьшения угла разориентации Θ . По мере уменьшения Θ в структуре специальных границ структурные базовые элементы типа *A* сменяются элементами типа *B*, причем этот элемент имеет две модификации (рис. 3.2.21). Одна модификация отличается от другой тем, что два атома объединенные на рис. 3.2.21 овалом заменяются одним, расположенным в плоскости границы.

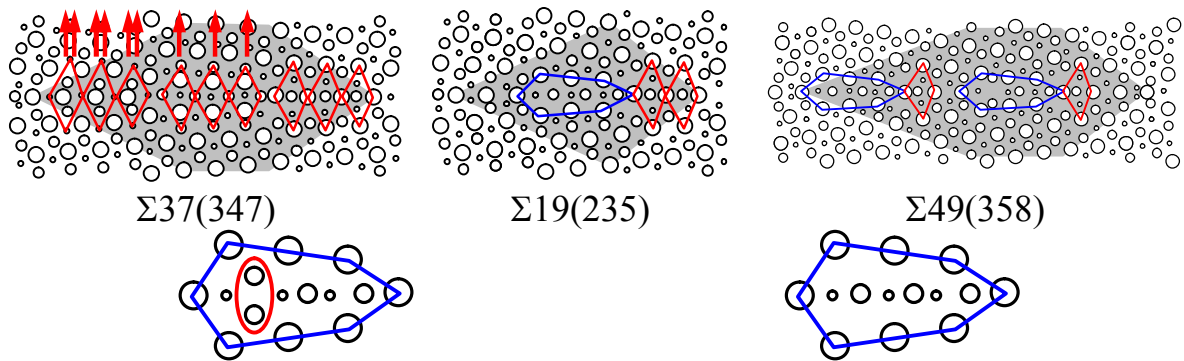


Рис. 3.2.21. Структура специальных ГЗ и модификации структурного элемента типа *B*

На рис. 3.2.22 изображены все остальные специальные ГЗ в порядке уменьшения угла разориентации. Все они состоят из базовых структурных элементов типа *C*. Этот элемент, так же как и элемент *B*, представлен в двух модификациях изображенных на рис. 3.2.22. Граница $\Sigma 57(178)$ имеет самый маленький угол разориентации $\Theta = 13.17^\circ$, т.е. ее можно считать к малоугловой. В структуре этой границы наряду с элементом типа *C* присутствуют группы атомов, представляющих собой участки идеального кристалла (рис. 3.2.22). Данные группы мы назвали базовым структурным элементом типа *D*.

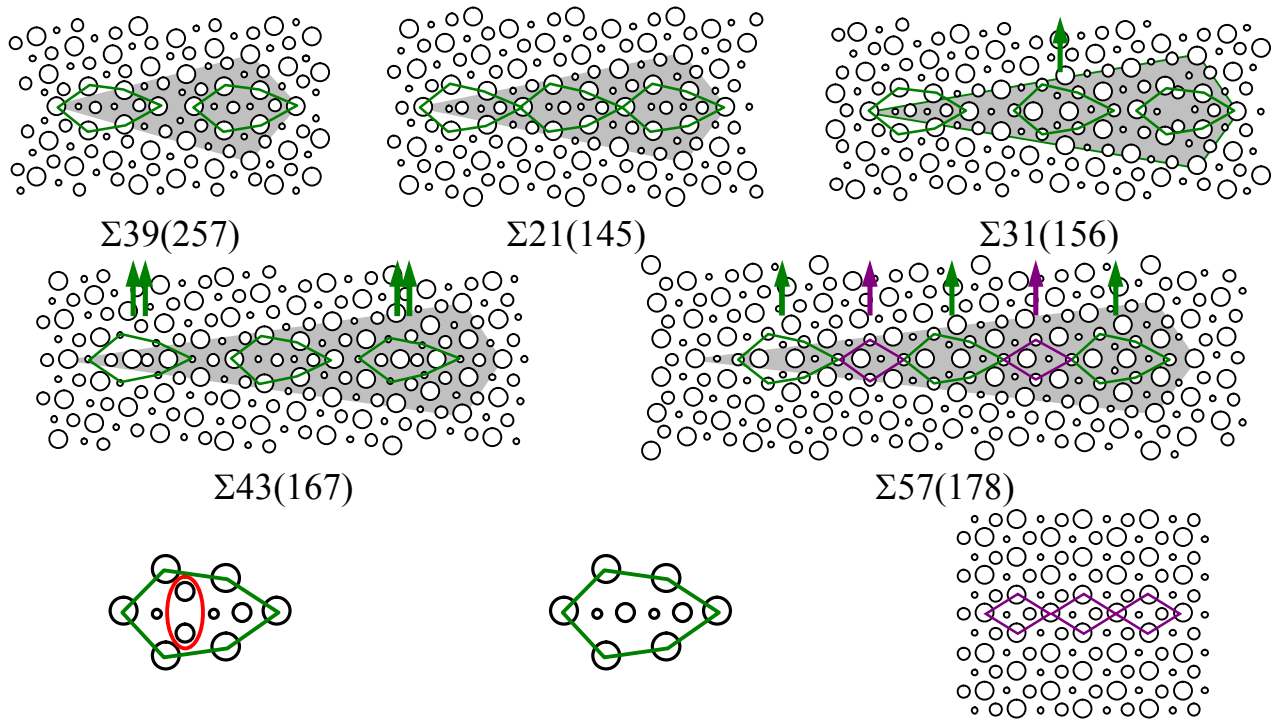


Рис. 3.2.22 Структура специальных ГЗ, модификации структурного элемента типа C и участок идеального кристалла

Поскольку границы специального типа состоят из рассмотренных выше базовых структурных элементов, то логично предположить, что и границы общего типа так же составлены из них. Анализ структуры ГЗ общего типа позволил определить границы углов разориентации, в которых встречаются базовые структурные и их модификации (рис. 3.2.23).

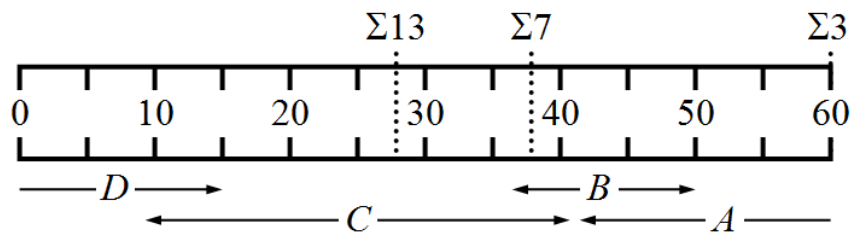


Рис. 3.2.23. «Шкала» базовых структурных элементов ГЗ с осью разориентации $[111]$

Из рисунка видно, что любая граница может состоять из одного или двух базовых структурных элементов (включая их модификации). Малоугловые границы с углами разориентации менее 9° состоят из элементов типа D , перемежающихся участками структурного несоответствия. В диапазоне углов соответствующих переходу от мало- к большеугловым ГЗ состоят из чередующихся элементов типа C и D , причем с уменьшением угла разориентации

элементов C становится меньше, а элементов D – больше. Элемент типа B находится в самом узком диапазоне углов разориентации, т.е. является промежуточным между элементами типа A и C .

3.3 Энергия границ зерен

Одной из важнейших характеристик зернограницного ансамбля является зависимость энергии ГЗ от угла разориентации. Несмотря на большое количество экспериментальных данных и теоретических расчетов в этом направлении, исследование вида этой зависимости и ее особенностей все еще находится на начальной стадии. Это связано с большой трудоемкостью экспериментального определения спектров разориентировок и энергии ГЗ в поликристаллах. Не всегда определяются точные значения угла разориентации данной ГЗ: всем общим ГЗ, близким к специальным по критерию Брендона, придается одно значение параметра Σ . Вопрос о том, насколько сохраняются специальные свойства ГЗ при отклонении от специального угла, исследовался во многих работах [283-285]. Однако такой подход затрудняет как сравнение экспериментальных результатов в разных работах между собой, так и проверку имеющихся теоретических моделей.

В соответствии с моделью решетки совпадающих узлов (PCY), специальные ГЗ имеют энергию ниже, чем границы общего типа, т.к. обладают высокой когерентностью сопряжения решеток. Геометрический подход, используемый в этой модели, не позволяет рассчитать энергию численно. Для аналитических расчетов зависимости энергии ГЗ от угла разориентации применяются дислокационные модели Рида-Шокли [16], Ван дер Мерве [23], дисклинационная модель [25]. Однако эти модели не дают на энергетических зависимостях провалы для специальных границ.

Косвенные методы определения энергии ГЗ, такие как исследование статистики границ, показали [102, 103], что спектр обнаруженных разориентаций лежит в пределах от самых малых до самых больших углов, а оси поворота более или менее равномерно распределены в стандартном стереографическом треугольнике. Это свидетельствует об отсутствии выделенности каких-либо границ по энергии. В других работах, например [106], показано, что спектр имеет

явно дискретный характер, а распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике отличается от хаотического. Из приведенных примеров следует, что энергетические зависимости для границ зерен имеют сложный характер.

В последние годы накапливаются данные о том, что все большеугловые ГЗ с нерегулярной структурой зернограничного слоя и с некогерентным сопряжением решеток соседних зерен обладают схожими свойствами и близкими значениями энергии. Другими словами, все ГЗ общего типа ведут себя одинаково и имеют одинаковые характеристики. Интерес представляют те ГЗ, которые обладают какими-то особенностями и относятся к специальным ГЗ. На специальных симметричных ГЗ наклона и кручения и поиске ГЗ с особыми свойствами сосредоточено внимание исследователей. Много внимания уделяется ГЗ $\Sigma 3$ [286-291], т.к. эта граница является когерентной, более того, в плоскости ГЗ нет нарушения в расположении ближайших соседей. Нарушения начинаются со второй координационной сферы, поэтому энергия ГЗ низкая, а избыточный объем равен нулю как в идеальном кристалле. Диффузия по ГЗ $\Sigma 3$ идет с такой же скоростью и по такому же механизму, как и в идеальном кристалле. Также много внимания уделяется другим ГЗ с низким значением Σ : 5, 9, 11, 13. Двойниковая граница $\Sigma 3$ существует в ГЦК кристаллах, поэтому кристаллы с этой решеткой часто исследуются. Металлы Cu и Al являются модельными металлами, имеющими одинаковую ГЦК решетку, но сильно различающиеся значения энергии дефекта упаковки. Тот факт, что специальным ГЗ с малым параметром Σ уделяется так много внимания, отодвигает на второй план исследования, связанные с определением энергии общих ГЗ. Хотя эксперименты показывают, что большинство ГЗ в поликристаллах являются асимметричными ГЗ, имеющими компоненты наклона и кручения [114, 123, 124].

Наиболее эффективным методом исследования энергии ГЗ является компьютерное моделирование. Таких расчетов накоплено достаточно много, но они проводятся, как правило, отдельно для ГЗ общего и специального типов, используя в каждом случае свои специфические методы. Такое раздельное

исследование не позволяет провести сопоставление энергии различных ГЗ. Работы по исследованию энергии несимметричных границ практически отсутствуют.

3.3.1 Локальная энергия индивидуальных границ зерен

После проведения вакансионной и атомной релаксации, межатомные расстояния в области ГЗ могут существенно отличаться от значений для идеальных кристаллов. При этом встречаются не только области сжатия, но и области растяжения, т.е. структура границы зерен не является однородной. Поэтому для таких протяженных дефектов, как ГЗ, имеет смысл говорить не только о средней зернограничной энергии E , но также и о локальной энергии E_l , зависящей от координаты внутри структурной единицы [65, 292-294]. Из соображений симметрии, энергия ГЗ наклона вдоль оси разориентации будет иметь постоянную величину, тогда как в направлении перпендикулярном оси разориентации, локальная энергия будет изменяться в соответствии с изменением атомной структуры ГЗ.

Расчет локальной энергии проводился следующим образом. Плоскость XY была разбита на ячейки размером $0,1 \times 0,1 \text{ \AA}$. Для всех атомов, проекция координат которых соответствовала выбранной ячейке, рассчитывалась потенциальная энергия. После чего была получена энергетическая поверхность в виде острых пиков, соответствующих положению каждого атома. Для удобства визуального восприятия данная поверхность была сглажена с помощью усреднения по девяти соседним точкам. Таким образом, локальную энергию можно определить как разность потенциальной энергии атомов расчетной ячейки, имеющей площадь основания в плоскости границы, равной площади, приходящейся на один атом, и потенциальной энергии такого же числа атомов в идеальном кристалле.

На рис. 3.3.1 и 3.3.2 приведены поверхности, показывающие распределение локальной энергии, для границ общего и специального типа.

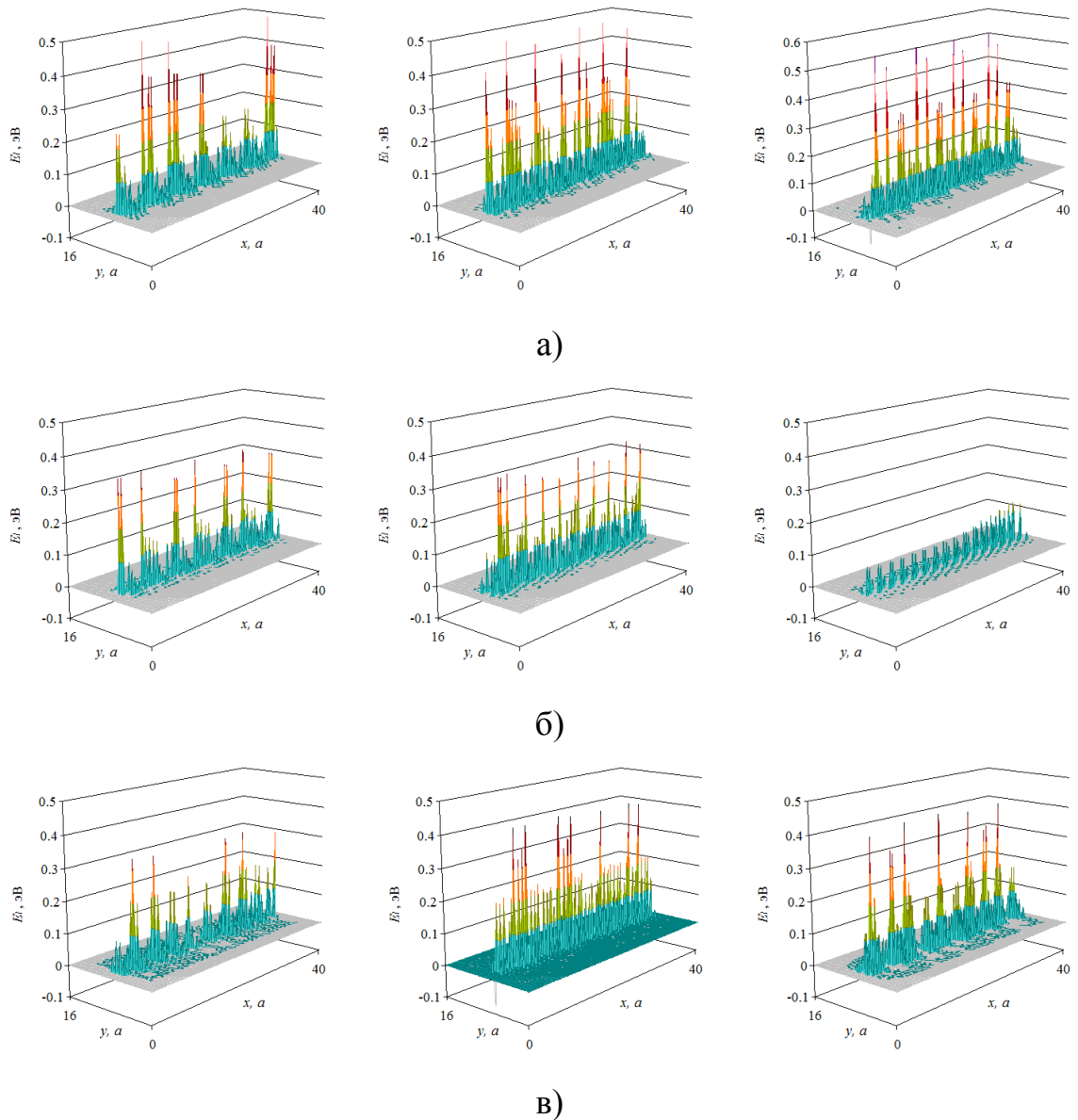


Рис. 3.3.1 Распределение энергии вдоль ГЗ общего типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Из рисунков видно, что энергия локализована в тонком слое вблизи геометрической плоскости ГЗ. Распределение энергии имеет существенно неоднородный характер – наряду с участками с низкой энергией выделяются резкие пики высокой энергии. Участки с низкой энергией характеризуют те области ГЗ, в которых атомная плотность близка к плотности идеального кристалла. Энергетические пики соответствуют областям сжатия или растяжения. Необходимо отметить важную особенность – энергия, как параметр, не позволяет отличить область сжатия от области растяжения. Любое изменение межатомного расстояния относительно идеального приведет к увеличению энергии.

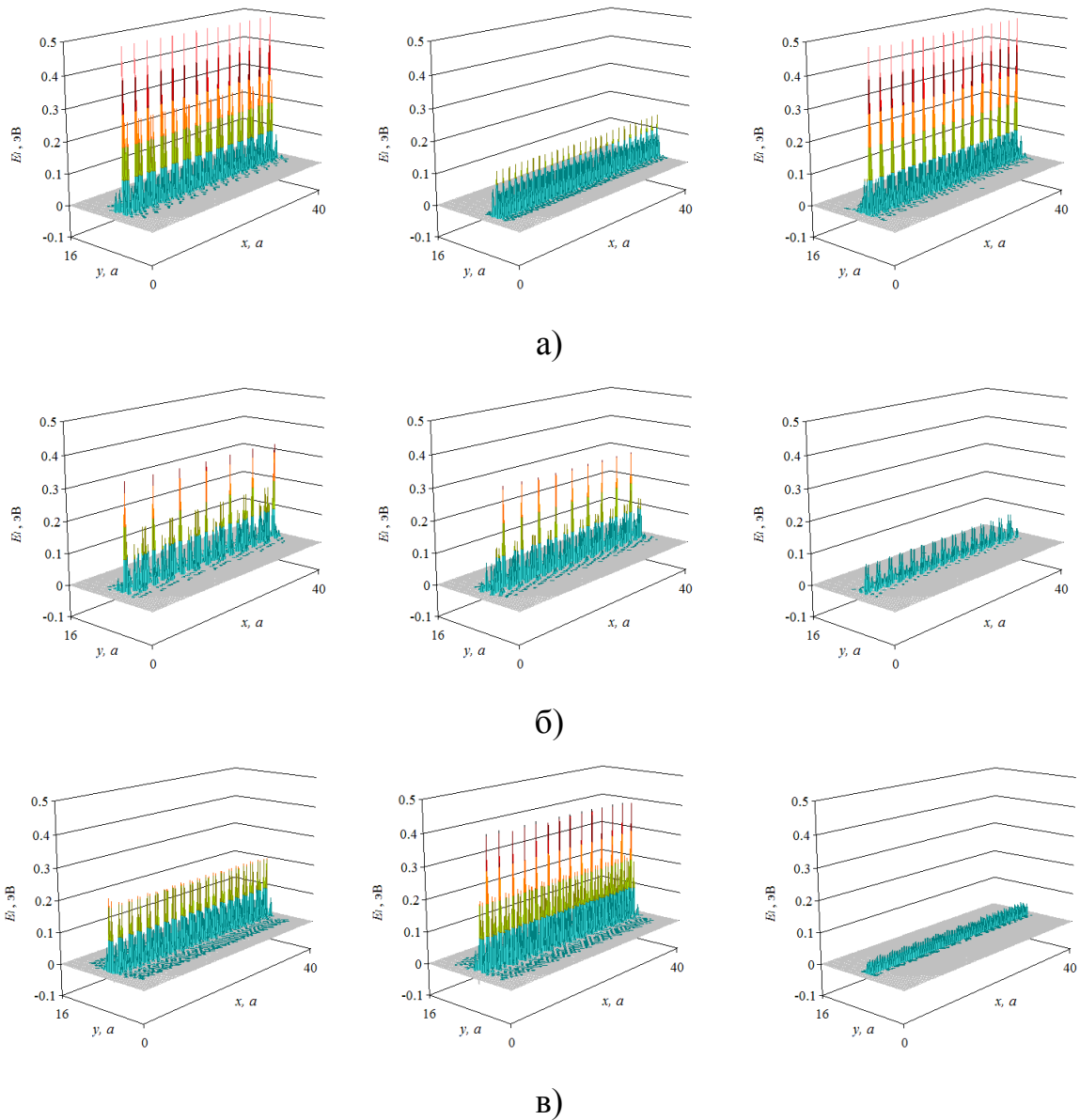


Рис. 3.3.2 Распределение энергии вдоль ГЗ специального типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Общие ГЗ имеют высокие значения локальной энергии (рис. 3.3.1). Локальная энергия достигает значений 0,5 эВ. Исключение составляет большеугловая ГЗ $\Theta = 50^\circ$ с осью разориентации [110]. Структура энергетического рельефа является квазипериодической и хорошо согласуется с квазипериодическим расположением совпадающих узлов в плоскости общих границ зерен [26]. Для малоугловых границ период осцилляции легко может быть определен по положениям минимумов. Внутри периода осцилляции имеются дополнительные максимумы, соответствующие областям растяжения и сжатия в ядре дислокации.

Локальная энергия специальных границ зерен имеет строго периодический характер (рис. 3.3.2). Период энергетической зависимости соответствует одной структурной единице специальной ГЗ. Распределение энергии в области специальных ГЗ более равномерное, чем у общих ГЗ. Для границ $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$ высокие пики энергии отсутствуют, т.е. все атомы находятся в почти одинаковых состояниях, а значения энергии не превышает 0,1 эВ.

Как известно, ГЗ в настоящее время не рассматриваются как геометрическая плоскость, область ГЗ характеризуется некоторой толщиной h . Значение h является важным параметром, в частности, входящим в уравнения, описывающие зернограничную диффузию. Также, величина h играет роль при взаимодействии ГЗ с точечными дефектами и образовании сегрегаций примесных атомов. В п. 3.1 геометрическая ширина границы была определена как параметр, определяемый величиной смещений атомов из узлов кристаллической решетки. Энергия позволяет более точно определить толщину слоя возмущенных атомов. Для этого рассмотрим энергетический профиль ГЗ в сечении, перпендикулярном плоскости ГЗ. На рис. 3.3.3 и 3.3.4 показаны профили для исследованных границ. Данные профили получаются при усреднении локальной энергии по всей длине границы.

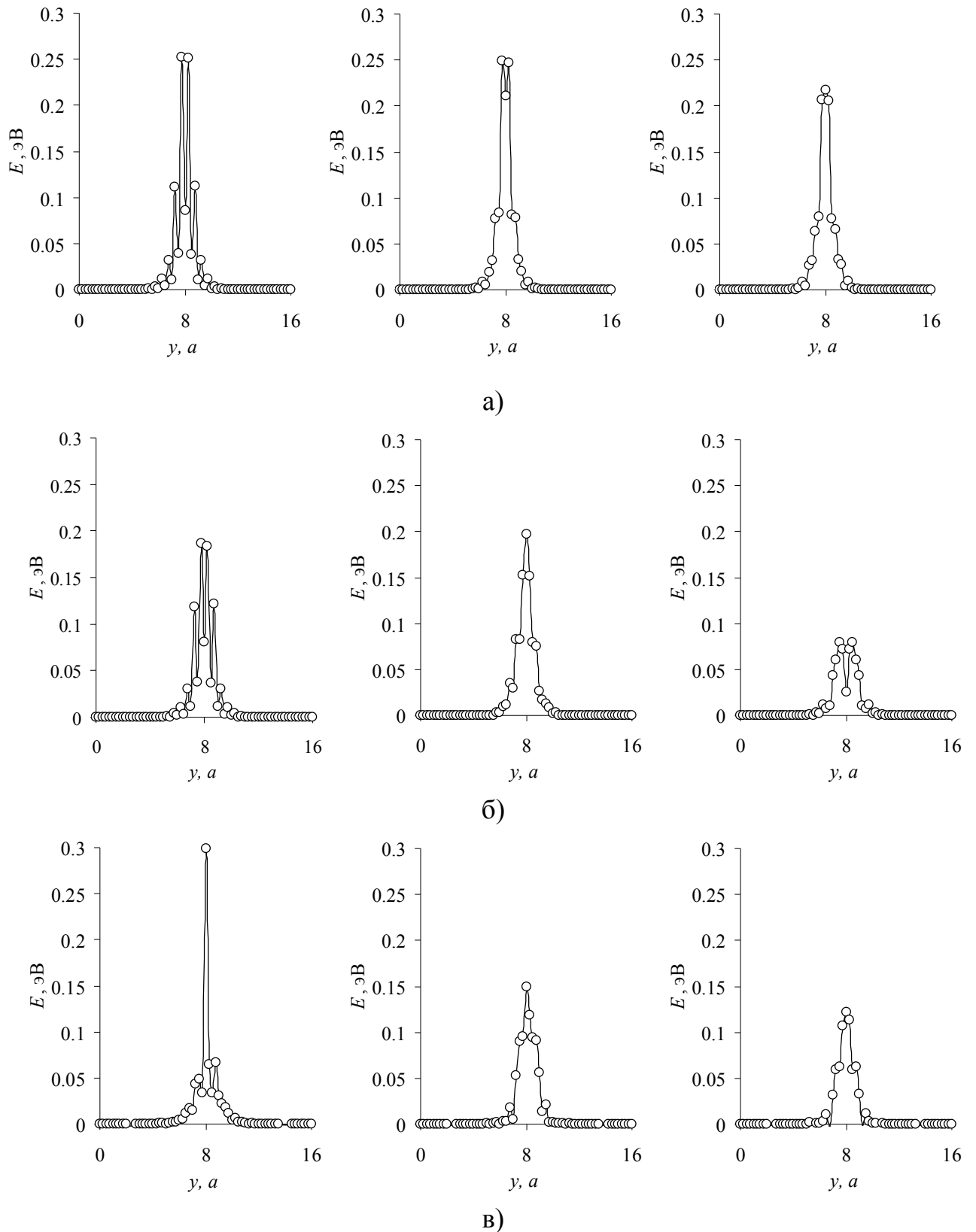


Рис. 3.3.3 Усредненные значения локальной энергии в поперечном сечении ГЗ общего типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

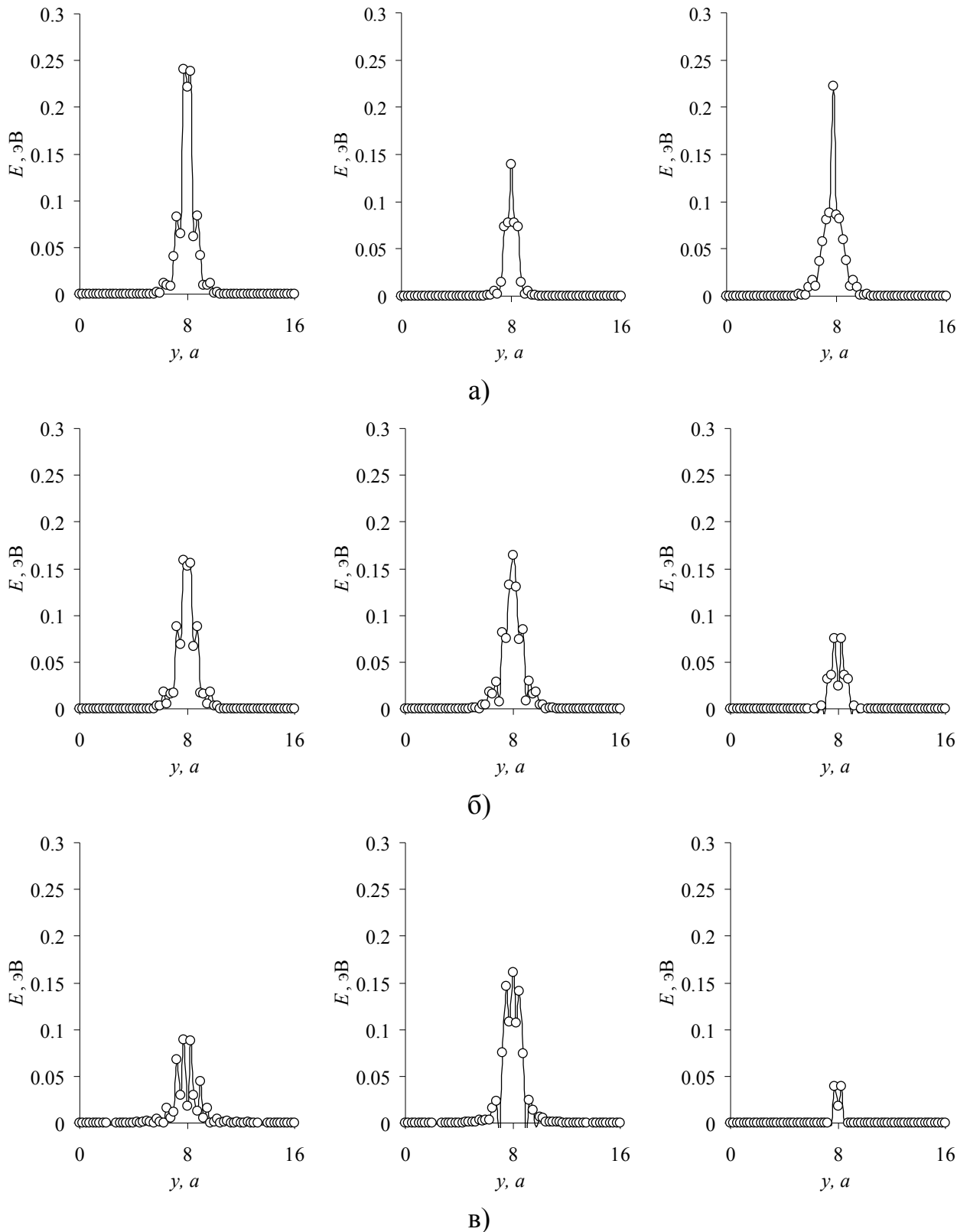


Рис. 3.3.4 Усредненные значения локальной энергии в поперечном сечении ГЗ специального типа: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Используя полученное распределение энергии, можно определить толщину зернограничного слоя h как область, атомы которой имеют повышенную энергию по сравнению с энергией в области зерна. Для этого необходимо определить величину минимальной энергии, ниже которой кристалл можно считать идеальным. Тогда слой, содержащий атомы с более высокой энергией, является зернограничным слоем. В табл. 3.3.1 приведены значения толщины зернограничного слоя для двух значений минимальной энергии 0,01 эВ и 0,001 эВ, а также геометрическая ширина ГЗ.

Табл. 3.3.1 Геометрическая и энергетическая ширина ГЗ (Å)

Ось	ГЗ общего типа				ГЗ специального типа			
	$\Theta, ^\circ$	геом.	энергетическая		Σ	геом.	энергетическая	
			0,01	0,001			0,01	0,001
100	10	14,75	12,15	18,22	13	13,86	14,07	18,22
	30	12,03	11,12	18,22	5	15,77	6,075	14,18
	50	10,79	10,13	16,20	5	12,50	12,15	20,25
110	10	12,10	13,17	18,22	33	6,39	14,07	18,22
	30	10,80	12,15	18,22	27	5,36	10,13	18,22
	50	13,59	14,18	18,22	11	5,16	6,075	10,13
111	10	23,86	13,16	21,26	21	17,85	10,13	21,26
	30	15,87	10,25	20,25	39	12,72	12,15	24,30
	50	21,99	12,15	22,28	3	19,82	2,025	4,05

Как видно из таблицы, толщина общих ГЗ для уровня пороговой энергии 0,001 эВ, составляет от двух до шести параметров решетки. Исключение составляют специальные границы $\Sigma 3(112)$ ($h = 4,05 \text{ \AA}$), $\Sigma 5(013)$ ($h = 14,18 \text{ \AA}$) и $\Sigma 11(113)$ ($h = 10,13 \text{ \AA}$), что, очевидно, связано с высокой степенью упорядоченности их структуры. Увеличение минимального значения энергии до 0,01 эВ показывает скорость нарастания искажения кристалла при приближении к плоскости ГЗ. Какой-либо функциональной зависимости от типа границы и угла разориентации тут не наблюдается. Для большинства границ их энергетическая ширина колеблется в пределах $2,5 \div 3,5$ параметров решетки. Исключение составляют те же высокоупорядоченные границы $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 5(013)$ $\Sigma 11(113)$. Видно, что при этом уровне энергии выделить ГЗ с наибольшей толщиной

достаточно сложно, поскольку отличия составляют менее одного параметра решетки. Таким образом, можно сделать заключение, что большинство ГЗ имеют практически одинаковую ширину. Исключение составляют только некоторые специальные ГЗ с высокоупорядоченной структурой.

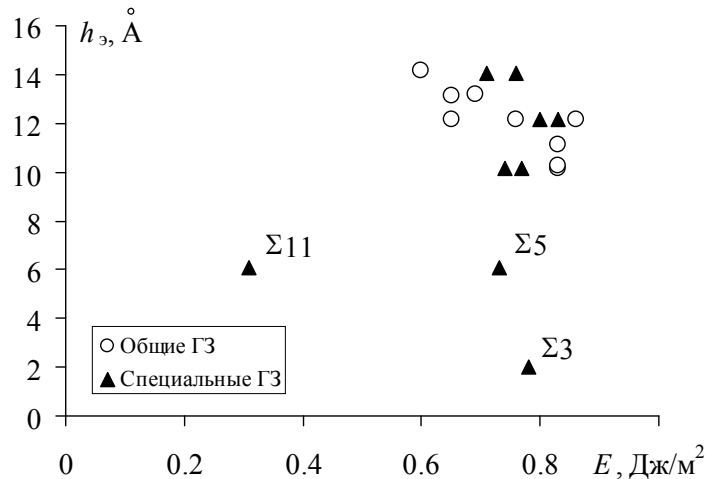


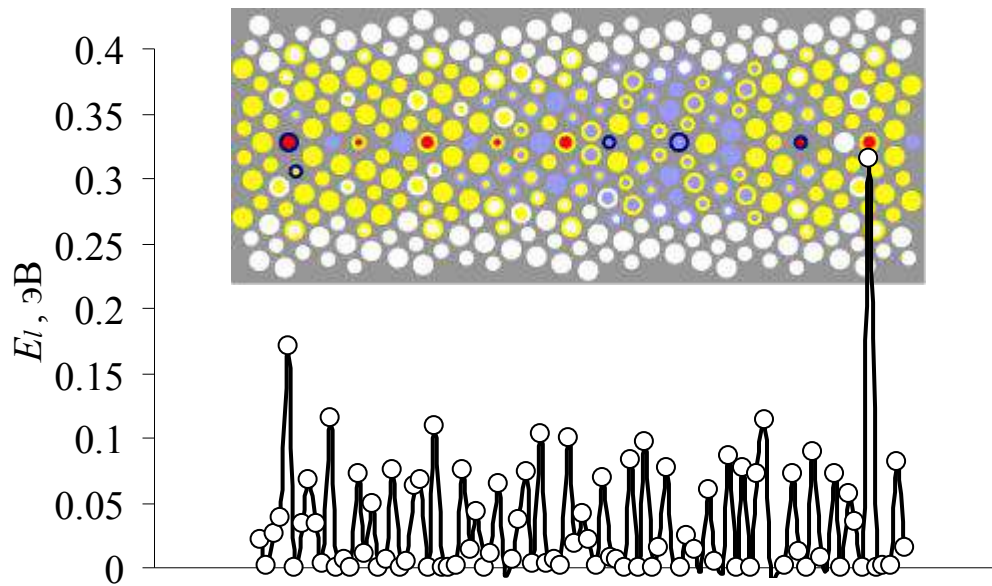
Рис. 3.3.5 Зависимость энергетической ширины ГЗ от величины зернограничной энергии

На рис. 3.3.5 представлены значения энергетической ширины ГЗ с пороговым значением 0.1 эВ от величины зернограничной энергии данных границ. Какой-либо зависимости ширины ГЗ от ее энергии не наблюдается. Большинство границ расположены на диаграмме плотной группой. Это можно объяснить тем, что большинство границ не отличается друг от друга по физическим свойствам в силу своей структуры. Границы $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 5(013)$ $\Sigma 11(113)$ отделены от общей массы границ, причем какой-либо функциональной зависимости здесь тоже не наблюдается.

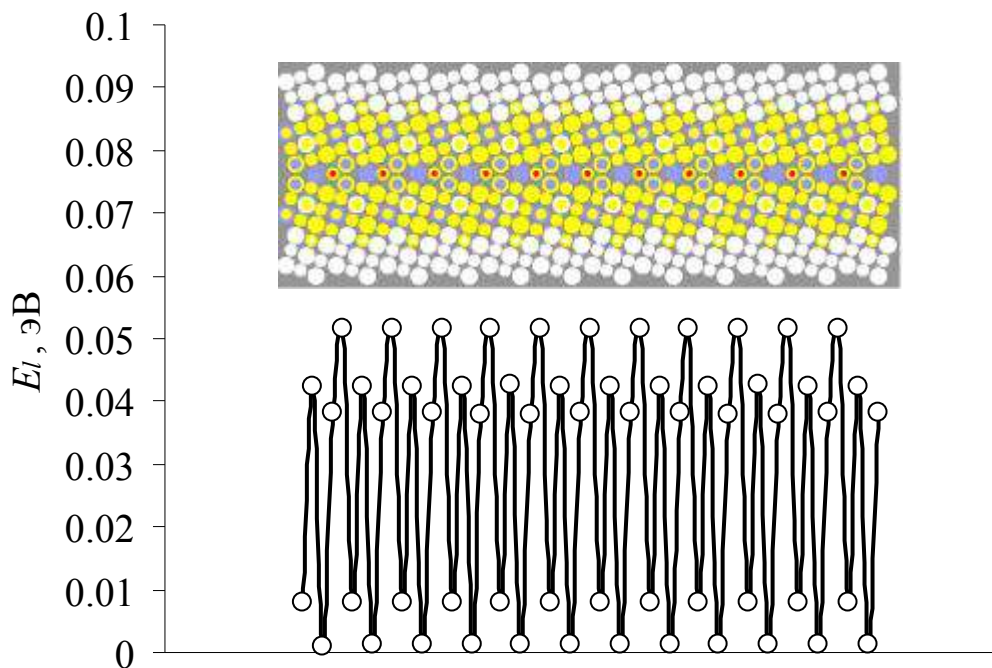
Большинство границ энергетически имеет слоистую структуру. Это легко проследить на примере малоугловой ГЗ общего типа с осью разориентации [110], где смена слоев с высокой и низкой энергией видна наиболее отчетливо.

С практической точки зрения представляет интерес провести сопоставление энергетического рельефа с атомной структурой ГЗ. Это позволит выявить те атомы в структурной единице, которые находятся в наиболее напряженном состоянии [295]. На рис. 3.3.6 приведены фрагменты графиков распределения

локальной энергии в продольном сечении для ГЗ общего и специального типа в увеличенном масштабе.



а)



б)

Рис. 3.3.6 Распределение локальной энергии в продольном сечении для ГЗ общего (а) и специального (б) типа, с привязкой к структурным единицам

Видно, что для специальной ГЗ атомы, находящиеся в стесненном объеме, дают максимумы локальной энергии, тогда как для ГЗ общего типа не все стесненные атомы дают максимумы энергии. Это означает, что значение

локальной энергии в большой степени зависит от атомных плоскостей, находящихся вблизи геометрической плоскости ГЗ.

Полученные результаты могут быть использованы для объяснения индивидуальных различий в свойствах конкретных ГЗ. Например, неоднородность распределения энергии, как по плоскости, так и в поперечном сечении ГЗ должна приводить к локализации диффузии по определенным местам, неоднородному распределению сегрегации примесей на ГЗ, способности границ быть стоками и источниками вакансий, влиять на температуру плавления поликристаллов.

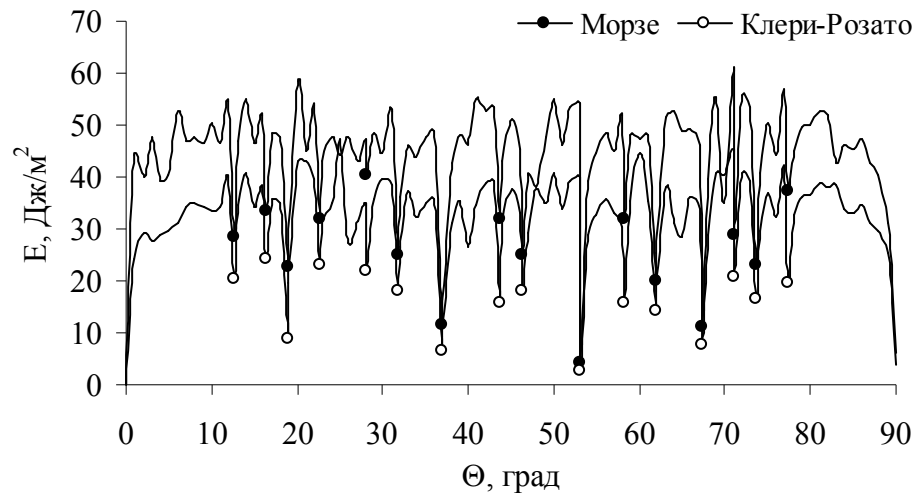
3.3.2 Зависимость энергии симметричных ГЗ от угла разориентации в алюминии

Локальная энергия индивидуальных ГЗ определяется их структурой, которая зависит от ориентации оси и угла разориентации. Поэтому зависимость энергии ГЗ от угла разориентации зерен $E = E(\Theta)$ является важной величиной, характеризующей зернограничный ансамбль в поликристалле в целом.

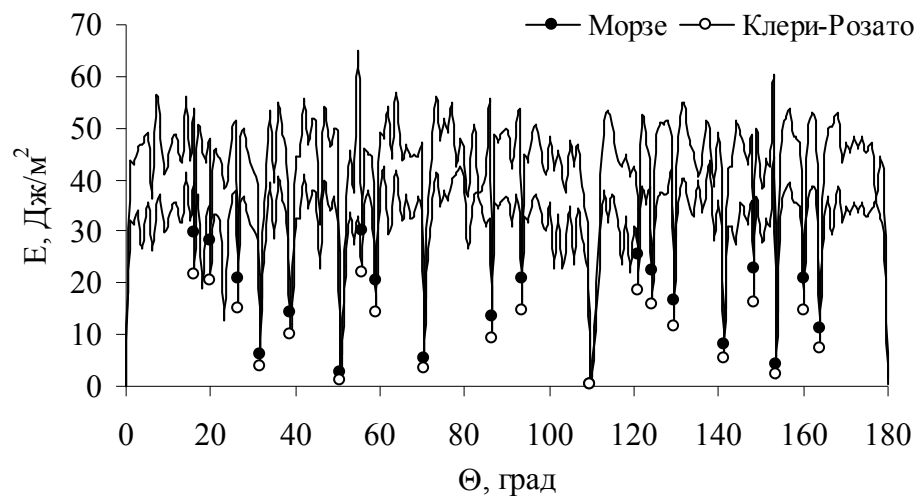
В данной работе были проведены расчеты энергии как симметричных, так и несимметричных ГЗ. Углы разориентации варьировались в пределах от 0° до 90° для оси разориентации [100], от 0° до 180° для оси разориентации [110] и от 0° до 60° ГЗ для оси разориентации [111]. Шаг по углу для всех осей разориентации составил 1° . Таким образом, массив симметричных границ общего типа составил 90 ГЗ типа [100], 180 ГЗ типа [110] и 60 ГЗ типа [111], что позволяет получить наиболее подробную зависимость $E = E(\Theta)$. Расчет энергии проводился с использованием парного потенциала Морзе и монгочастичного потенциала Клери-Розато.

Расчет энергии проводился в соответствии с методикой, описанной в главе 2 – исходная структура задавалась в геометрической, после чего для каждой границы проводилась процедура вакансионной и атомной релаксации.

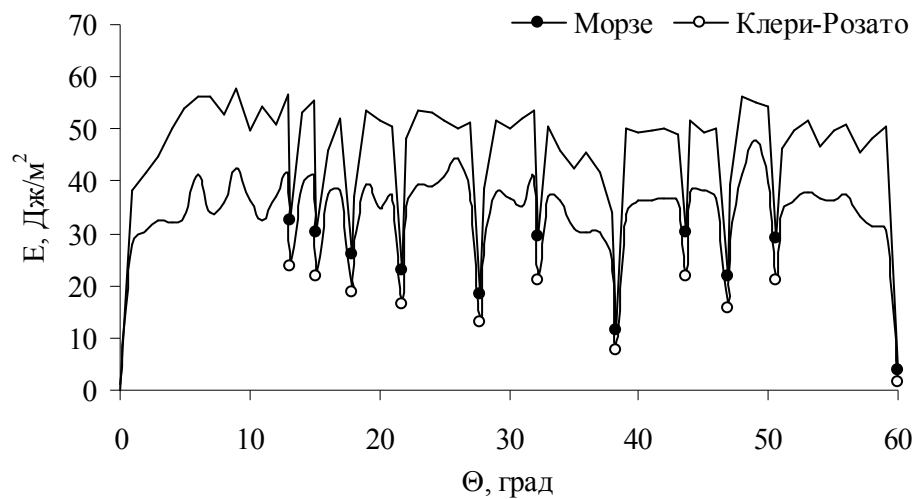
На рисунке 3.3.7 представлена зависимость потенциальной энергии ГЗ в алюминии в геометрической модели.



а)



б)



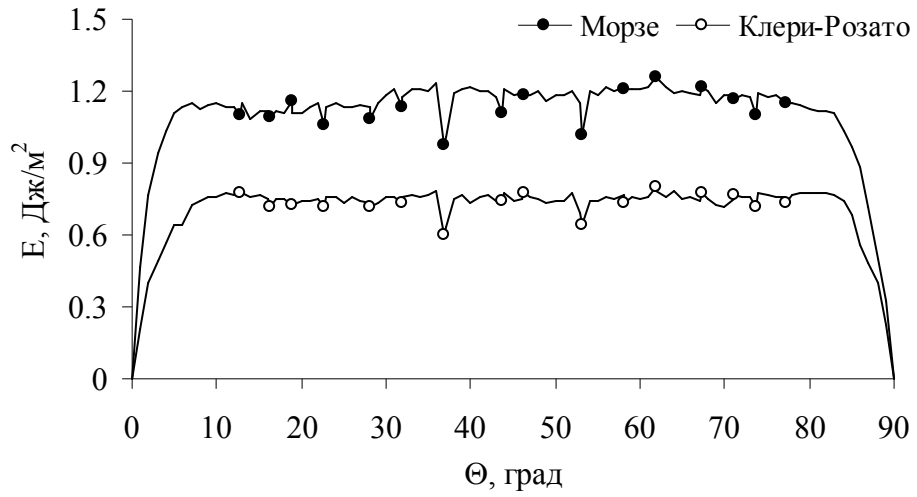
в)

Рис. 3.3.7 Зависимость энергии границ зерен в алюминии в модели РСУ:
 а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

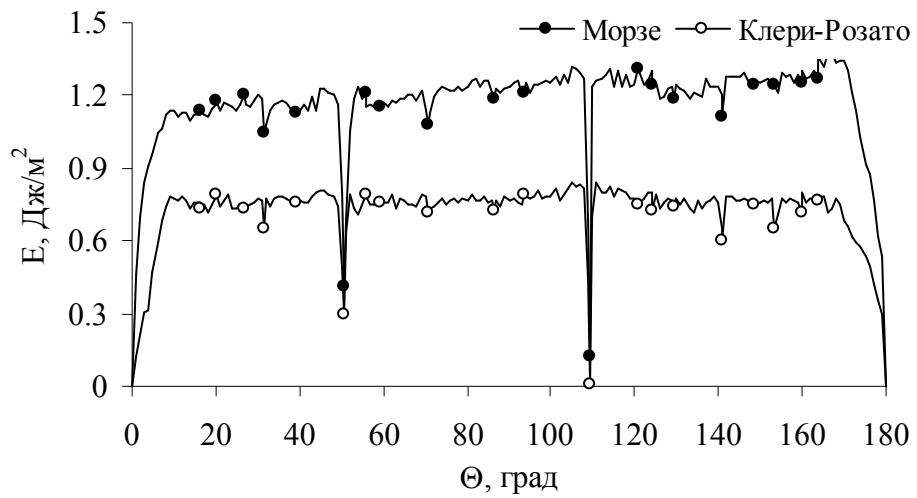
Исходные ГЗ общего типа в геометрической модели имеют высокую энергию: при расчете с использованием потенциала Морзе порядка 50 Дж/м^2 , а Клери-Розато – 35 Дж/м^2 , что связано с областями сжатия и растяжения атомов в области границы. Характерные провалы соответствуют специальным ГЗ. Однако, хотя их энергия в большинстве случаев меньше энергии границ общего типа, все же больше 5 Дж/м^2 . Для некоторых границ, углы которых близки к углам спецграниц, энергия превышает среднюю энергию, что связано с чисто геометрическим способом их построения. Исключение составляет всего одна граница $\Sigma 11(113)$, которая, как показано ранее, имеет структуру РСУ.

После внедрения дополнительных атомов и вакансий в область ГЗ энергия понижается и не превышает $1,5 \text{ Дж/м}^2$. На рис. 3.3.8 приведены зависимости энергии после проведения вакансионной релаксации в алюминии.

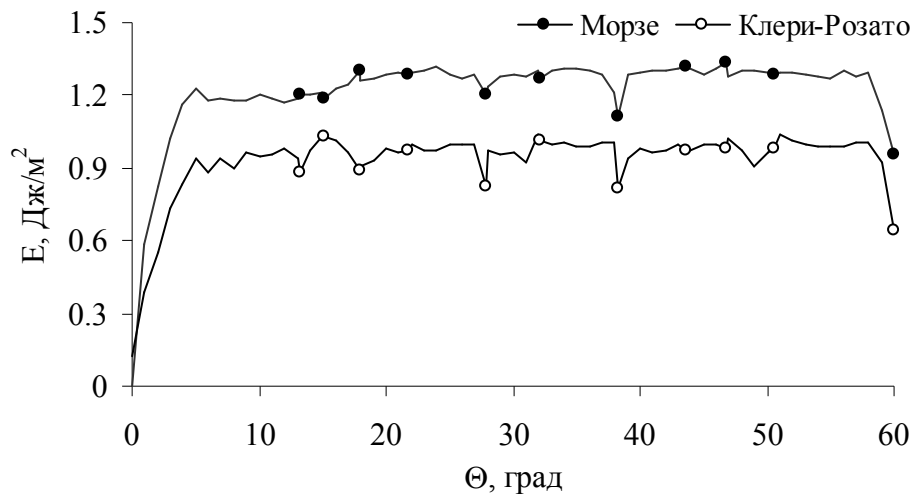
Как видно из рисунка, после вакансионной релаксации вид кривой значительно изменился. Среднее значение понизилось при расчете с использованием потенциала Морзе порядка до $1,2 \text{ Дж/м}^2$, а Клери-Розато – $0,75 \text{ Дж/м}^2$ (оси разориентации $[100]$ и $[110]$) и до $0,9 \text{ Дж/м}^2$ (оси разориентации $[111]$). Большинство специальных границ имеют энергию, сравнимую с энергией ГЗ общего типа. Выделяются лишь границы с малыми значениями обратной плотности совпадающих узлов: $\Sigma 5(012)$, $\Sigma 5(013)$ (ось $[100]$); $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 9(221)$, $\Sigma 11(113)$, $\Sigma 19(331)$, $\Sigma 27(115)$ (ось $[110]$); $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 7(123)$, $\Sigma 13(134)$ (ось $[111]$). Однако значение средней энергии ГЗ равно $1,2 \text{ Дж/м}^2$ и даже $0,75 \text{ Дж/м}^2$ для алюминия является завышенным по сравнению с экспериментально определяемыми значениями, которые составляют порядка $0,6 \text{ Дж/м}^2$. Проведение атомной релаксации дополнительно понижает энергию ГЗ. На рис. 3.3.9 приведены эти зависимости. Что касается специальных ГЗ, то после проведения атомной релаксации выделенными на графиках отстаются лишь границы $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$. Значения энергий этих ГЗ значительно ниже энергии общих границ с близкой ориентацией. В табл. 3.3.2 проведено сравнение рассчитанных значений энергии с результатами других авторов.



а)

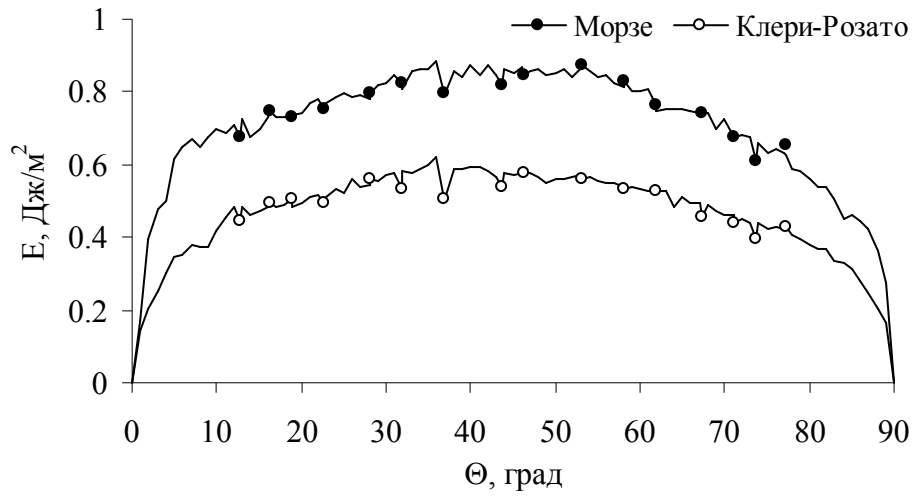


б)

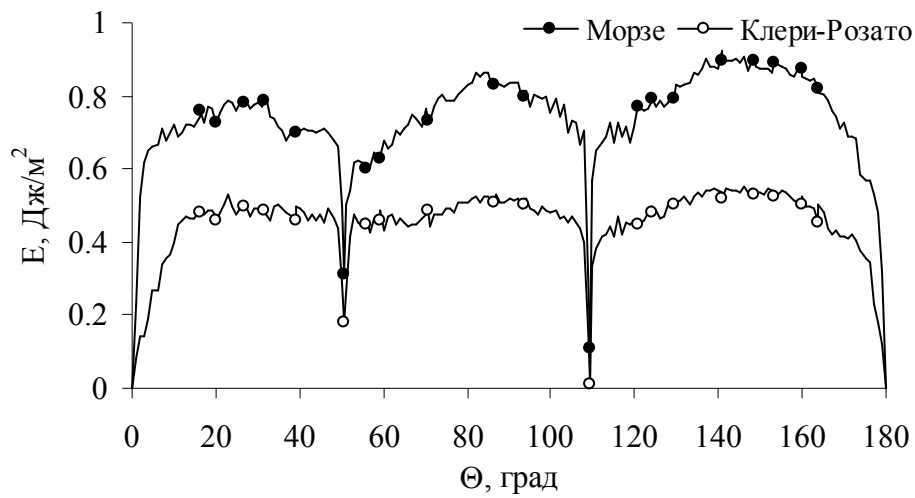


в)

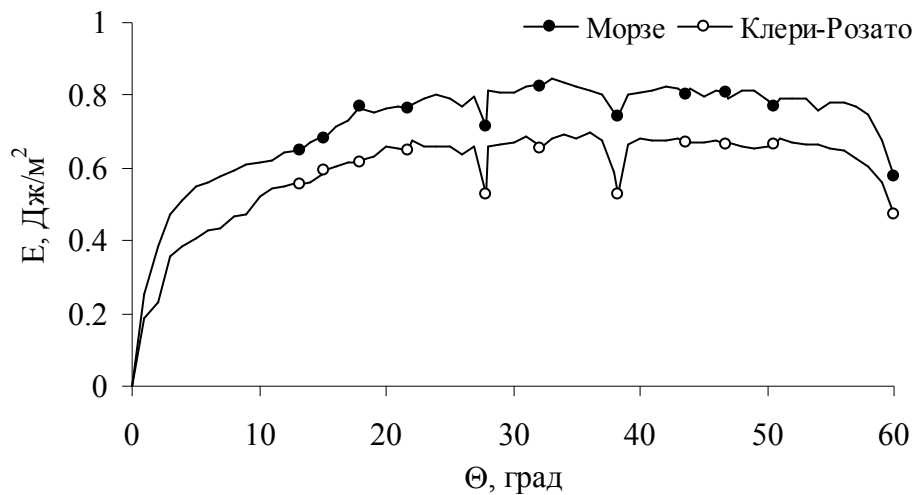
Рис. 3.3.8 Зависимость энергии границ зерен в алюминии после проведения вакансионной релаксации: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]



а)



б)



в)

Рис. 3.3.9 Зависимость энергии границ зерен в алюминии после проведения атомной релаксации: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Табл. 3.3.2 Значения энергии ГЗ специального типа в алюминии различных авторов

Тип ГЗ	Энергия, Дж/м ²	Источник	Наши расчеты, Дж/м ²	
			Морзе	Клери-Розато
Σ3(111)	0,06	[28]	0,109	0,012
	0,08	[83]		
Σ5(013)	0,43	[83]	0,794	0,508
	0,58	[28]		
	0,59	[37]		
	0,35	[95]		
Σ11(113)	0,15	[83]	0,311	0,178
	0,20	[28]		
	0,20	[37]		

Зависимость энергии ГЗ, рассчитанная для трех осей разориентации, имеет подобный вид и близкие численные значения. Можно предположить, что и другие оси разориентации дадут аналогичные результаты. Представляет интерес исследовать зависимость усредненных по осям разориентации значений энергий от угла Θ . График усредненных энергий представлен на рисунке 3.3. 10. Так как диапазон углов разориентации для разных осей свой, то усреднение проведено только до угла разориентации 60°.

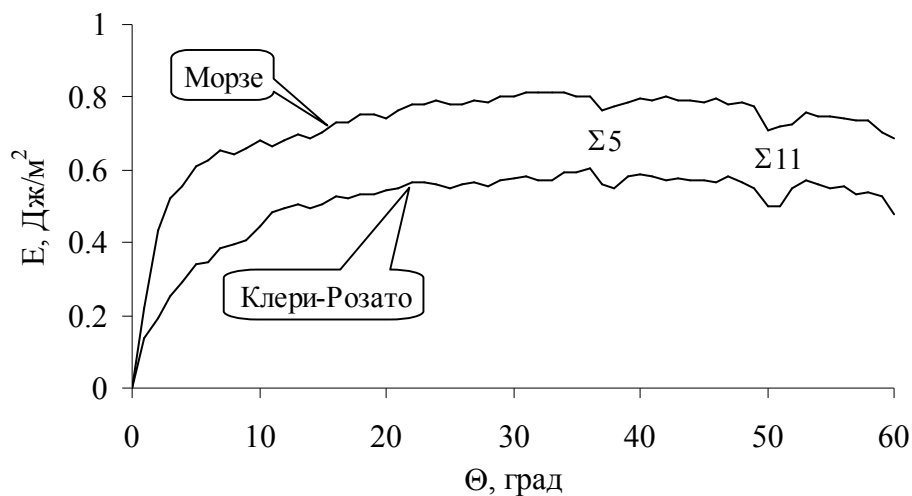


Рис. 3.3.10 Усредненная зависимость энергии ГЗ от угла разориентации

Анализ усредненной зависимости позволяет сделать следующие заключения: подтверждается представление о том, что все ГЗ могут быть разбиты на два класса – малоугловые и большеугловые; исходя из полученных данных, к малоугловым ГЗ можно отнести границы, имеющие угол разориентации меньше 10° ; энергия малоугловых границ зависит от угла разориентации; зависимость близка к линейной – чем больше угол, тем выше энергия малоугловой ГЗ; энергия большеугловых ГЗ от угла разориентации зависит слабо; выделенность специальных ГЗ наблюдается только для малых значений Σ .

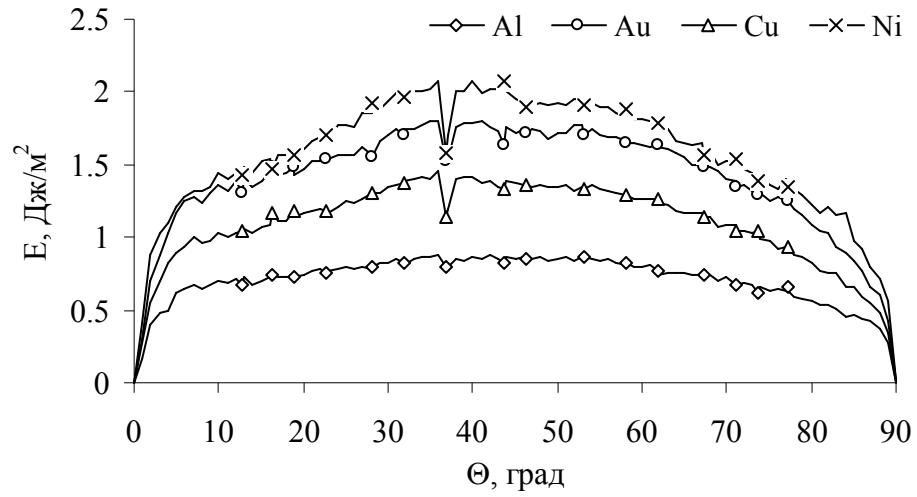
3.3.3 Энергия симметричных границ зерен в меди, золоте и никеле

Проведенные исследования энергии ГЗ в алюминии выявили ряд особенностей этого важного параметра. Однако возникает вопрос: являются ли эти особенности присущими всем ГЦК-металлам или они характерны только для конкретного модельного материала. Для решения этого вопроса в работе были проведены расчеты энергии для трех ГЦК-металлов: Cu, Au и Ni. Выбор этих материалов был сделан по следующим соображениям: основные параметры, такие как плотность, жесткость связей и размер атомов принимают достаточно разные значения; экспериментальные данные и теоретические расчеты широко представлены в научной литературе; расчет потенциала взаимодействия атомов сделан по той же методике, что и для алюминия. Основные характеристики представлены в таблице 3.3.3.

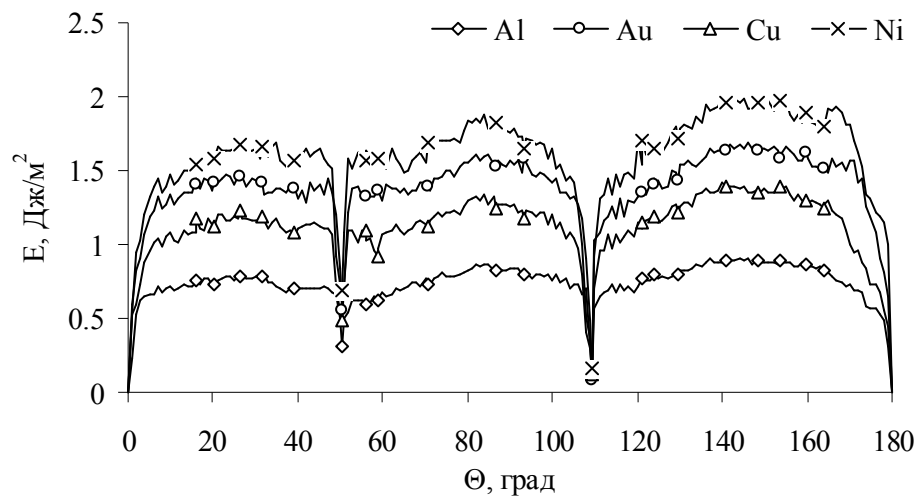
Табл. 3.3.3 Табличные данные для ГЦК-металлов

Металл	Атомный номер	Атомный вес, а.е.м.	ρ , кг/м ³	a , Å	Параметры потенциала		
					α , Å ⁻¹	β	D, эВ
Al	13	26,98	2700	4,05	1,02658	27,4979	0,318004
Ni	28	58,71	8900	3,52	1,36605	41,0494	0,470513
Cu	29	63,54	8940	3,61	1,28245	36,7655	0,361103
Au	79	196,96	19320	4,08	1,40363	72,0919	0,452440

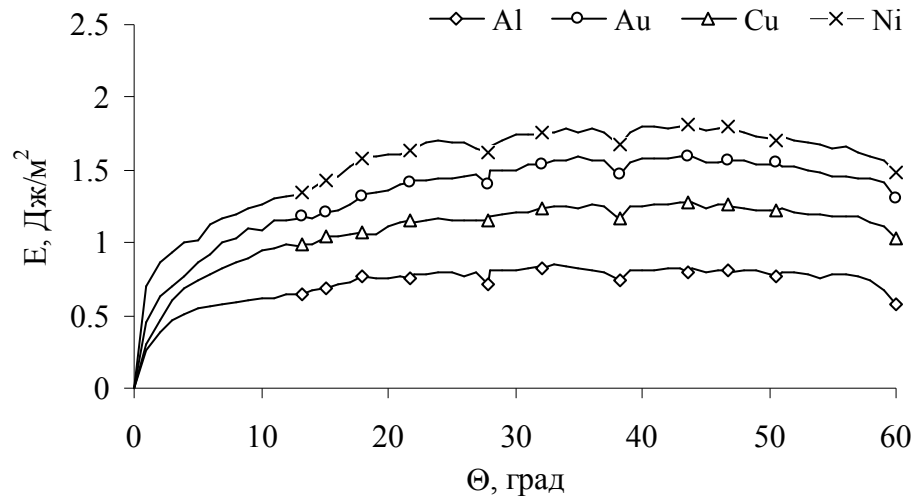
На рис. 3.3.11 приведены результаты расчетов энергии симметричных ГЗ в ГЦК металлах: Al, Au, Cu и Ni с осями разориентации [100], [110] и [111] соответственно.



а)



б)



в)

Рис. 3.3.11 Зависимость зернограничной энергии от угла разориентации ГЦК металлов: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Из рисунков видно, что кривые для разных металлов имеют похожий вид. Незначительные различия связаны с положением некоторых специальных ГЗ. Так, например, из рис. 3.3.11а видно, что выделенной на графике для золота является не только граница $\Sigma 5(013)$, но и $\Sigma 29(025)$, а рис. 3.3.11б на графике для меди (рис. 3.3.11б) – $\Sigma 33(225)$. И, наоборот, на зависимости для меди с осью разориентации $[111]$ (рис. 3.3.11в) энергия ГЗ $\Sigma 13(134)$ не отличается от границ общего типа.

Сравнение результатов моделирования энергии симметричных ГЗ с расчетами других авторов приведено на рис. 3.3.12.

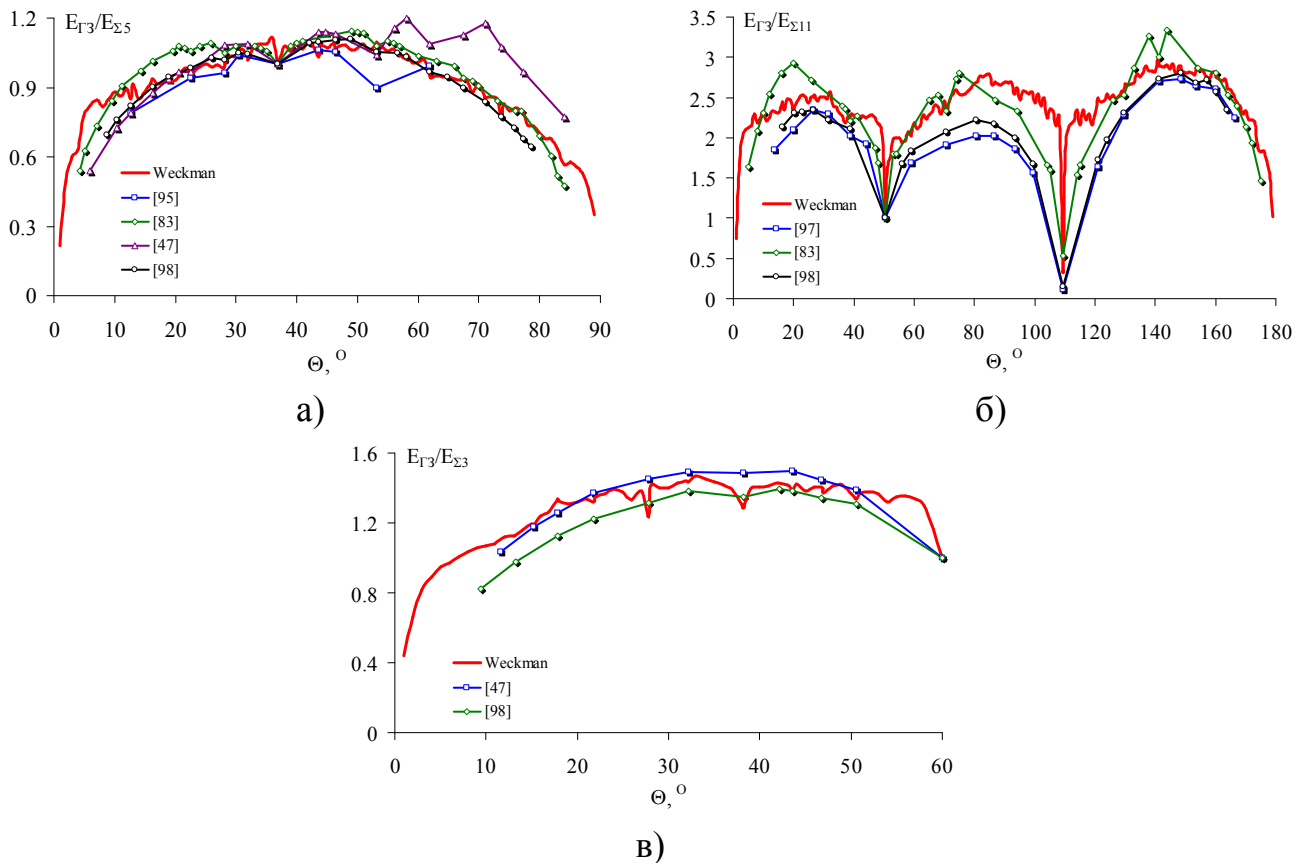


Рис. 3.3.12 Сравнение результатов моделирования с расчетами других авторов: а) ось разориентации $[100]$; б) ось разориентации $[110]$; в) ось разориентации $[111]$

Подобных расчетов в литературе встречается немного. Кроме того, в большинстве таких расчетов авторы ограничиваются довольно малым набором специальных границ. Учитывая, что расчеты проводились для разных металлов и в некоторых из них использованы относительные значения энергии, для

корректного сравнения нам пришлось нормировать энергию. Нормировочными множителями выступили энергии ГЗ $\Sigma 5(013)$, $\Sigma 11(113)$ и $\Sigma 3(112)$ для осей разориентации $[100]$, $[110]$ и $[111]$ соответственно. Из рисунка видно качественное совпадение наших расчетов с расчетами других авторов.

3.3.4 Энергия асимметричных границ зерен

Получить экспериментально достоверную информацию о зависимости энергии несимметричных границ не представляется возможным. Теоретические расчеты подобного рода также отсутствуют в научной литературе. Это связано с большими затратами машинного времени. В данной работе проведен расчет энергии несимметричных границ в зависимости от угла разориентации. Зависимости представлены в виде энергетических поверхностей. По осям абсцисс откладываются углы поворота соседних кристаллитов. Каждая точка энергетических поверхностей соответствует энергии одной ГЗ. Расчеты проводились с интервалом поворота каждого из сопрягающихся зерен Θ_1 и Θ_2 равного одному градусу для осей разориентации $[100]$ и $[111]$ и трем градусам для оси разориентации $[110]$. Для уменьшения времени расчета атомная релаксация была ограничена сорока шагами, что является достаточным для установления зависимостей зернограничной энергии от угла поворота.

Ось разориентации $[100]$. Для границ с данной осью разориентации углы поворота варьировались от 0° до 45° . На рис. 3.3.13а приведена энергетическая поверхность после проведения вакансионной релаксации в алюминии. На рис. 3.3.13б представлена «контурная карта» данной энергетической поверхности. Цвета на ней соответствуют видимому спектру электромагнитных волн, т.е. в порядке возрастания энергии следуют оттенки цвета: синий, зеленый, желтый и красный. Из рисунка видно, что почти все ГЗ имеют одинаковую энергию. Диагональная линия зеленого цвета соответствует симметричным ГЗ, энергия которых несколько ниже энергии несимметричных границ. После проведения поллой релаксации вид энергетической поверхности изменяется. Она принимает форму холма с вершиной, соответствующей углам разориентации Θ_1 и Θ_2 в сумме

дающим значение 45° (рис. 3.3.13в), энергия симметричных границ слабо отличается от несимметричных (рис. 3.3.12г). Средняя энергия границ по всем углам разориентации составила $0,843 \text{ Дж/м}^2$.

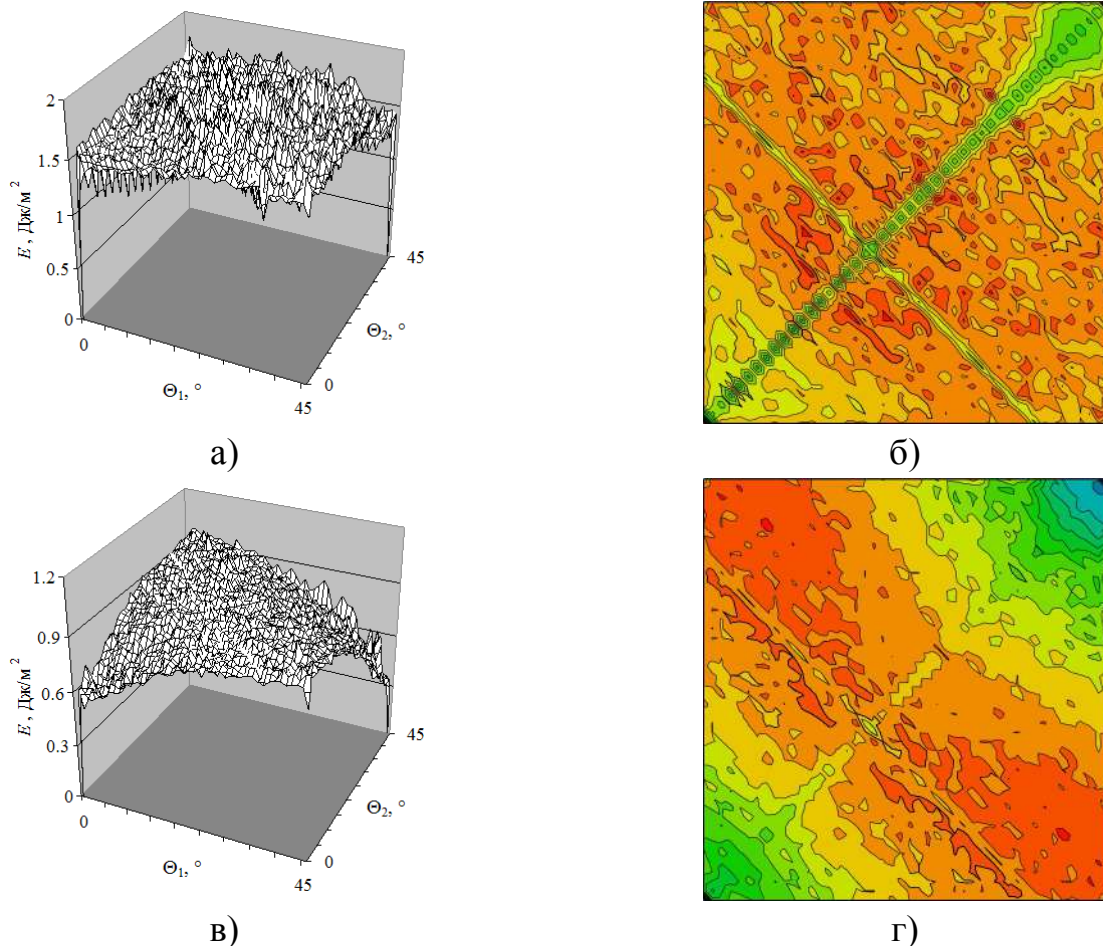


Рис. 3.3.13 Энергия несимметричных ГЗ в алюминии с осью разориентации [100] после проведения вакансионной (а и б) и атомной (в и г) релаксации

Ось разориентации [110]. На рис. 3.3.14 представлена энергетическая поверхность энергии после вакансионной (а и б) и атомной (в и г) релаксации. В соответствии с геометрией сопрягающихся зерен углы поворота соседних зерен варьировались от 0° до 90° . Из рисунков видно, что и в том и в другом случае энергия симметричных границ ниже энергии несимметричных. На поверхности наблюдается минимум, соответствующий симметричным границам с углом разориентации близким к специальной границе $\Sigma 3(111)$ с углом разориентации $\Theta = 109,47^\circ$. Энергия этой границы была рассчитана отдельно и составила $0,109 \text{ Дж/м}^2$. Данный результат хорошо согласуется с расчетами, проведенными в

работах [80, 251]. Средняя энергия границ по всем углам разориентации составила $1,291 \text{ Дж/м}^2$

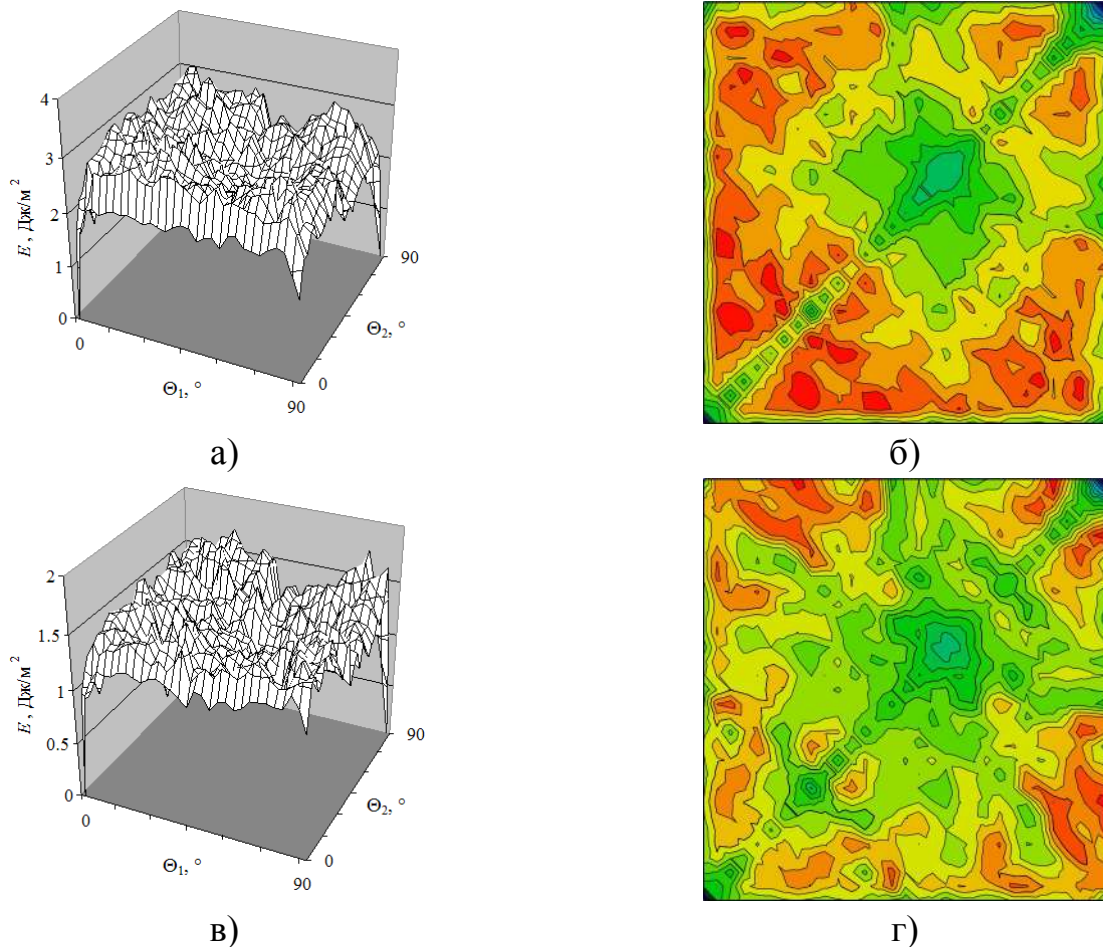


Рис. 3.3.14 Энергия несимметричных ГЗ в алюминии с осью разориентации [110] после проведения вакансионной (а и б) и атомной (в и г) релаксации

Ось разориентации [111]. Результаты расчетов представлены на рис. 3.3.15. Углы разворота зерен данного типа границ составили от 0° до 60° . Как для границ, подверженных только вакансионной релаксации (рис. 3.3.15а и 3.3.15б), так и полностью релаксированных ГЗ (рис. 3.3.15в и 3.3.15г) энергия практически не зависит ни от угла разориентации, ни от плоскости их залегания. Энергия симметричных ГЗ несколько ниже энергии несимметричных границ. Средняя энергия границ по всем углам разориентации составила $0,939 \text{ Дж/м}^2$.

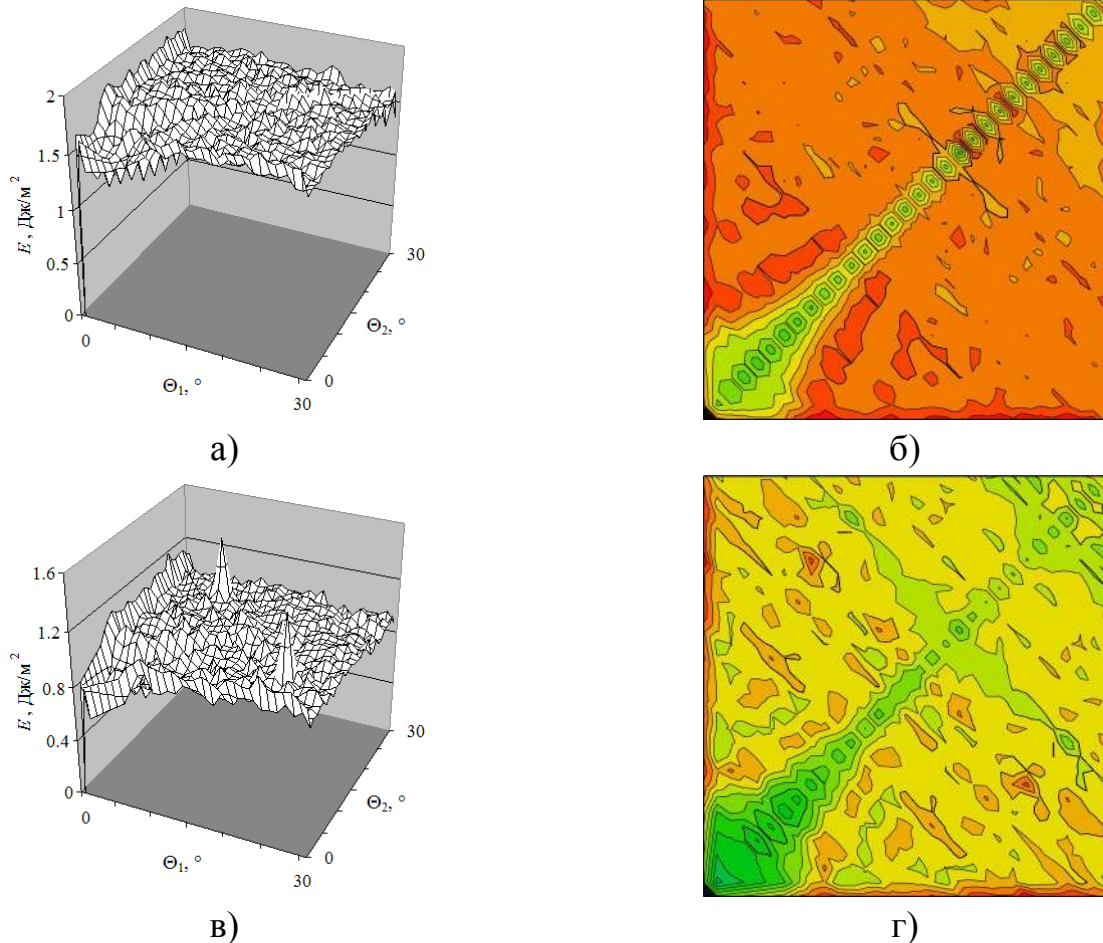


Рис. 3.3.15 Энергия несимметричных ГЗ в алюминии с осью разориентации [111] после проведения вакансионной (а и б) и атомной (в и г) релаксации

3.4 Свободный объем границ и его связь с зернограничной энергией

Одной из важнейших характеристик поликристаллов является избыточный объем. В кристаллических твердых телах избыточный объем локализован в дефектах кристаллической решетки, т.е. в решеточных вакансиях, дислокациях и в ГЗ. Избыточный объем ΔV определяют как разность объемов материала с дефектом и без него, причем количество атомов совершенного кристалла и кристалла с дефектом должно совпадать [277]

$$\Delta V = V - V_0, \quad (4.3.1)$$

где V – объем в области дефекта, V_0 – объем в идеальной области зерна.

ГЗ имеют атомную структуру более сложную, чем периодическая атомная структура кристаллитов, которые они отделяют [268]. Так же ГЗ имеют более низкую координацию атомов и увеличенную среднюю длину межатомной связи,

что приводит к изменению ряда физических свойств поликристаллических твердых тел [296, 297]. Это особенно важно в случае нанокристаллических материалов, в которых большая доля атомов находится в границах [298].

Экспериментальное измерение избыточного объема представляет достаточно трудную задачу, т.к. дополнительное расширение в структуре ГЗ составляет малую долю межатомного расстояния или постоянной решетки. Один из методов экспериментального измерения избыточного объема ГЗ это высокоразрешающая электронная микроскопия. Измерения производятся на изолированных границах зерен известных ориентаций [299]. Поскольку электроно-микроскопические снимки не могут зафиксировать именно объем материала, то измерения сводятся к одномерному измерению расстояния между атомами. Величина избыточного объема, определенная методом ВРЭМ для золота составляет от $0,04 \text{ \AA}$ до $0,10 \text{ \AA}$ [300], $0,12 \text{ \AA}$ [301].

Другой экспериментальный подход использовал Швиндлерман с соавторами [302], которые использовали изменение угла между границами в тройном стыке. Метод основан на термодинамических соотношениях энергий ГЗ в равновесном тройном стыке между зернами и изменении значения угла как функции гидростатического давления на трикристалл. Избыточный объем ГЗ, измеренный таким методом в алюминии, составил $0,64 \text{ \AA}$.

Приведенные выше данные были получены на изолированных ГЗ с хорошо известными параметрами. Многие методы позволяют получить усредненное по всему ансамблю ГЗ значение избыточного объема. Для нанокристаллического палладия значение избыточного объема $0,23 \text{ \AA}$ было определено из измерений плотности материала [303]. Для нанокристаллического железа избыточный объем $0,19 \text{ \AA}$ был получен путем моделирования кинетики роста зерна [304]. Гораздо более высокие значения $1,6 \text{ \AA}$ были получены на основе анализа рентгеновской дифракции в нанокристаллическом никеле в тонких пленках [305].

В работе [306] получено прямое экспериментальное определение избыточного объема границ зерен в никеле с использованием дилатометрического метода. Полученные значения избыточного объема составили от $0,35 \text{ \AA}$ до $0,32 \text{ \AA}$,

погрешность в определении объема равнялась 0,04 Å. Дилатометрический метод основан на макроскопическом измерении изменения длины ультрамелкозернистых образцов вследствие высвобождения объема границы зерен при росте зерен [307, 308].

Также для определения избыточного объема используются методы компьютерного моделирования [47, 295, 309, 310]. Величина избыточного объема, рассчитанного методом молекулярной динамики в никеле на ГЗ $\Sigma 5$, составляет 0,39-0,41 Å [310], а для высокоугловых ГЗ лежит в диапазоне от 0,28 Å до 0,42 Å [295].

В литературе обсуждается вопрос о связи таких важных характеристик ГЗ как энергия и свободный объем. Впервые существование тенденции увеличения свободного объема с увеличением энергии ГЗ было отмечено в работе [6]. В серии ГЗ наклона [100] в Al свободный объем увеличивался от ГЗ $\Sigma 5$ до $\Sigma 41$, при этом энергия возрастала со 161 мДж/м² до 285 мДж/м² соответственно. В [95] на примере серии ГЗ [001] в Ni, Al и Ni₃Al показано, что зависимость между энергией ГЗ и величиной свободного объема носит линейный характер. Подробный анализ корреляции между энергией ГЗ и свободным объемом был проведен в работах Вольфа. На примере ГЦК металлов Cu и Au [44, 45] и ОЦК металлов Fe и Mo [46, 47] были исследованы симметричные ГЗ наклона и кручения. Исследования показали, что существует корреляция между свободным объемом и энергией ГЗ. Расчеты позволили обнаружить следующие закономерности:

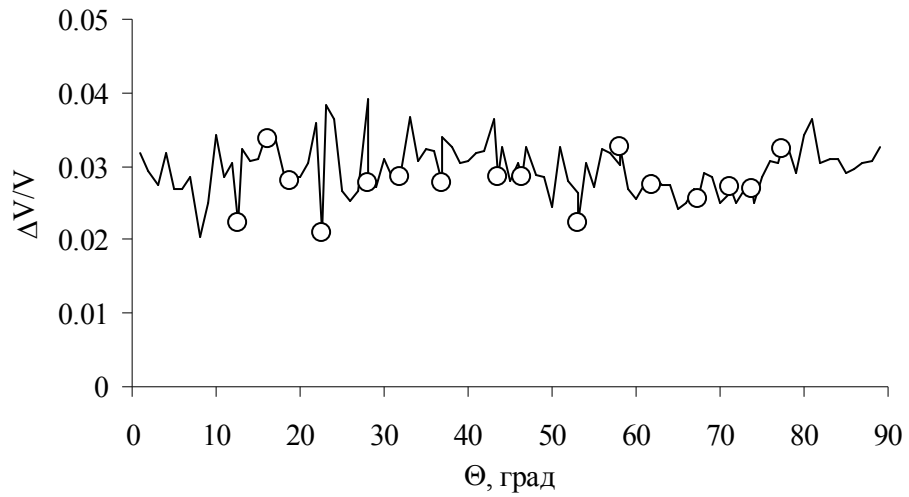
- энергия общих большеугловых ГЗ находится в обратной корреляции с межплоскостным расстоянием плоскости границы;
- только границы на основе кристаллографических плоскостей {111} и {113} имеют необычно низкие энергии;
- для большинства границ энергия ГЗ согласуется с поверхностной энергией.

Следует отметить, что указанные исследования не использовали процедуру удаления сближенных атомов. Предполагается, что чем сильнее искажены межатомные связи через ГЗ, тем выше ее энергия и тем больше межатомные

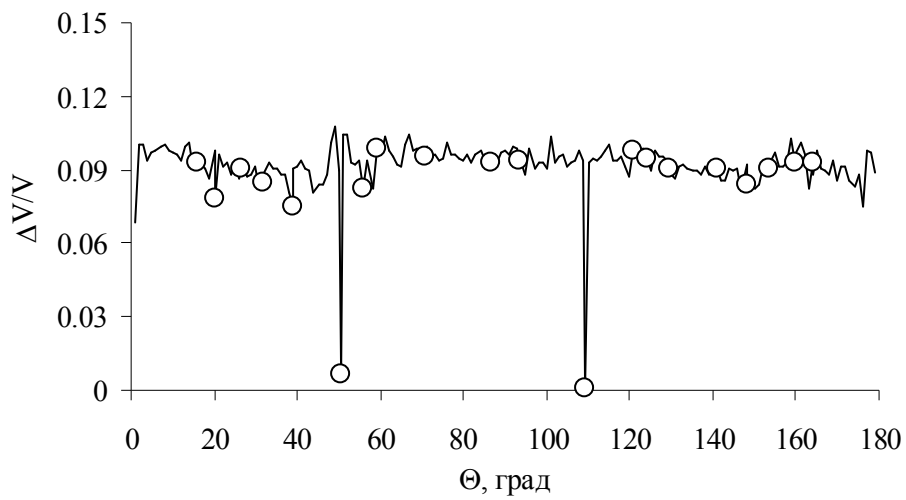
расстояния, т.е. свободный объем. Однако исследования, проведенные в нашей работе, показали сложную структуру ГЗ, в области которой присутствуют как участки сжатия, так и растяжения. Оба эти фактора, с точки зрения вклада в энергию дефекта, действуют в одном направлении – увеличении энергии ГЗ. Однако избыточный объем определяется как разность этих областей. Поскольку соотношение между участками сжатия и растяжения для каждой ГЗ индивидуально, то и свободный объем может быть самым разнообразным: от небольшого до значительного. Энергия же и в том и другом случае будет суммой, как искажений сжатия, так и растяжения.

При компьютерном моделировании расчет избыточного объема может быть осуществлен посредством подсчета количества атомов в расчетной ячейке и сравнения его с количеством атомов в идеальном кристалле, которое заранее известно. Однако неоднозначность расчета величины избыточного объема дефекта связана выбором величины объема, в котором происходит этот подсчет. Поэтому удобнее пользоваться относительным значением избыточного объема $\Delta V/V_0$, при этом и V , и V_0 можно отнести к одному атому. В таком случае, эта величина показывает долю избыточного объема в области дефекта по сравнению с объемом, приходящимся на один атом в идеальной решетке.

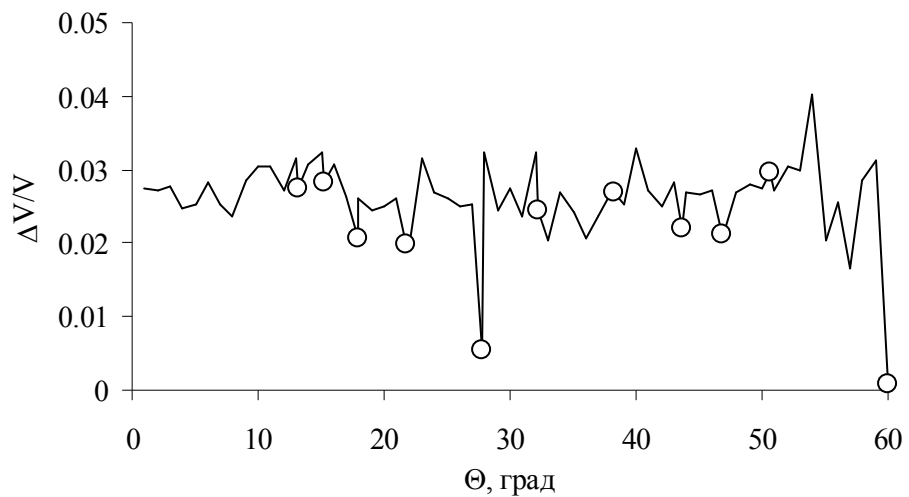
Величину избыточного объема границ зерен нельзя рассчитать, просто подсчитывая удаленные из области ГЗ атомы. Это связано с тем, что степень сближения атомов различна и при удалении атома появляется свободный объем, величина которого, во-первых, не равна объему самого атома, во-вторых, различна и зависит от степени сжатия сближенных атомов в модели РСУ. Поэтому, удалив одинаковое количество атомов, мы увидим различие избыточного объема. Кроме того, возникает вопрос, существует ли избыточный объем ГЗ в модели РСУ или нет. С одной стороны каждое зерно по отдельности, обрывающееся по плоскости ГЗ, не имеет избыточного объема, значит, такая граница не имеет его. С другой стороны, при рассмотрении двух сопряженных зерен количество атомов, приходящихся на единицу объема, все же меньше, чем в идеальном кристалле, а значит избыточный объем таких границ существует.



а)



б)



в)

Рис. 3.4.1 Зависимость относительного избыточного объема ГЗ от угла разориентации: а) ось разориентации [100]; б) ось разориентации [110]; в) ось разориентации [111]

Приведенные выше примеры расчетов показывают, что такая точка зрения имеет право на существование. Численные значения относительного избыточного объема ГЗ так же зависит от того, какую область бикристалла учитывать при его расчете. Здесь логично ограничиться энергетической шириной ГЗ (табл. 3.3.1). Поскольку для большинства ГЗ данное значение составляло $3,5 \div 4,5$ параметра решетки, то для расчета свободного объема было выбрано значение $4a$, по два параметра решетки в каждую сторону от плоскости ГЗ. Значения относительного избыточного объема для исследованных ГЗ приведены на рис. 3.4.1. Относительный избыточный объем границ общего типа с осями разориентации $[100]$ и $[111]$ колеблется в пределах $0,02 \div 0,04$, а для границ $[110]$ – порядка $0,1$. Круглыми маркерами на зависимостях выделены специальные границы. Видно, что у одних спецграниц избыточный объем меньше, чем у границ общего типа, тогда как другие имеют сравнимый с ними избыточный объем. Сравнение графиков на рис. 3.4.1 и энергетических зависимостей $E = E(\Theta)$ приводит к выводу, что однозначной корреляции здесь не наблюдается. Особенно четко это прослеживается для специальных ГЗ. Например, границы $\Sigma 5(012)$, $13(015)$, $\Sigma 25(017)$, $\Sigma 9(114)$, $\Sigma 33(118)$, $\Sigma 19(235)$, $\Sigma 21(145)$, $\Sigma 31(156)$ и $\Sigma 49(358)$ имеют малый избыточный объем, тогда как энергии этих границ не отличаются от энергии границ общего типа. Наоборот, граница $\Sigma 5(013)$ имеет низкую энергию, но не обладает маленьким свободным объемом. В случае границ $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 11(113)$, $\Sigma 3(112)$ и $\Sigma 13(134)$ наблюдается низкое значение потенциальной энергии и свободного объема.

В связи с этим фактом интересно было посмотреть, какие значения принимает энергия специальных границ в зависимости от обратной плотности совпадающих узлов и от относительного избыточного объема. Здесь мы придерживались той точки зрения, что ГЗ в модели РСУ обладают свободным объемом по причине, изложенной выше. Сравнение проводилось для энергии ГЗ в модели РСУ и полностью релаксированных границ. Оказалось, что энергия границ

в модели РСУ линейно возрастает с увеличением Σ , тогда как энергия релаксированных границ не зависит от этого параметра (рис. 3.4.2а)

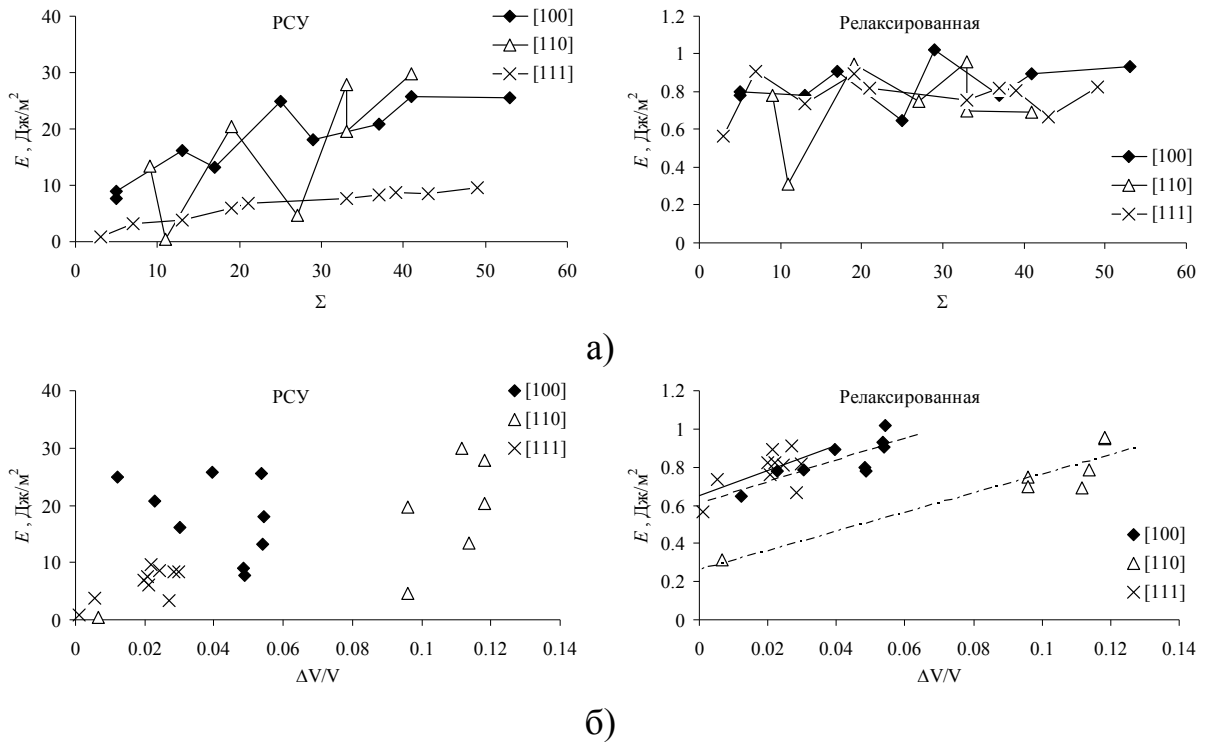


Рис. 3.4.2 Зависимость энергии специальных ГЗ от обратной плотности совпадающих узлов (а) и от избыточного объема (б)

Какой-либо зависимости энергии границ в модели РСУ от величины относительного избыточного объема не обнаружено (рис. 3.4.2б). Для релаксированной модели энергия возрастает с увеличением $\Delta V/V$. Построение линии тренда выявило следующую особенность – их наклон оказался одинаковый для всех осей разориентации.

3.5 Выводы по главе 3

1. Смещение атомов из узлов кристаллических решеток зерен приводит к уменьшению потенциального барьера их относительному сдвигу. Определены направления облегченного скольжения по ГЗ: для границ с осями разориентации [100] и [110] – вдоль оси разориентации; для границ с оси разориентации [111] – преимущественно под углами близкими к 45° к оси разориентации. Величина атомных смещений определяет геометрическую ширину ГЗ, которая варьируется в пределах от 10 Å до 24 Å, что соответствует 2,5÷6 параметрам решетки для

алюминия. Величина максимальных смещений атомов составляет в среднем $0,2 \text{ \AA}$.

2. Рассчитаны атомные структуры, поля напряжений и функции радиального распределения для девяти границ общего и девяти границ специального типов, по три для каждой из осей разориентации. Структура специальных ГЗ представляет собой чередование одинаковых структурных единиц, а структура ГЗ общего типа, как правило, чередующихся структурных элементов соседних (по углу разориентации) спецграниц. Показано так же, что количество структурных элементов ГЗ общего типа может быть как больше двух ($\Theta = 50^\circ [111]$), так и состоять из одинаковых элементов ($\Theta = 50^\circ [110]$), при этом угол разориентации таких ГЗ близок к углу разориентации специальных границ.

3. Области сжатия атомов специальных ГЗ находятся в совпадающих узлах и в центре структурной единицы. Размер областей сильного сжатия ограничивается отдельными атомами. Атомы в области сильного растяжения могут располагаться как в плоскости ГЗ, так и на некотором расстоянии от нее. В малоугловых ГЗ общего типа области сжатия и растяжения четко чередуются, размеры областей примерно одинаковы. С увеличением угла разориентации поля напряжений ГЗ с осями $[100]$ и $[111]$ «рассеиваются», а границ с осью разориентации $[110]$ – растягиваются в направлении вдоль ГЗ.

4. Функция радиального распределения атомов в области ГЗ для большинства спецграниц и всех границ общего типа отличается от распределения в области зерна. Исключение составляют две границ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$, ФРР которых близко к распределению атомов в идеальном кристалле, что говорит об их правильном кристаллическом строении. В целом ФРР границ общего типа является более размытой, чем для спецграниц.

5. Показано, что любая ГЗ с определенной осью разориентации состоит из структурных элементов, количество которых ограничено. Такие элементы названы базовыми структурными элементами. Любая граница, как специальная, так и общего типа имеет структуру в виде чередования базовых структурных элементов.

6. Рассчитана локальная энергия ГЗ. Показано, что энергия локализована в тонком слое вблизи геометрической плоскости ГЗ, распределение энергии имеет существенно неоднородный характер. Большинство ГЗ общего типа имеют высокие значения локальной энергии. Структура энергетического рельефа является квазипериодической и хорошо согласуется с квазипериодическим расположением совпадающих узлов. Локальная энергия специальных границ зерен имеет строго периодический характер, период энергетической зависимости соответствует одной структурной единице, а распределение энергии более равномерное, чем у общих ГЗ. Для границ $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 11(113)$ высокие пики энергии отсутствуют.

7. По энергетическим профилям локальной энергии определена энергетическая ширина ГЗ, которая составляет от 5 Å до 20 Å. Какой-либо зависимости от типа границы и угла разориентации не наблюдается. ГЗ общего типа имеют практически одинаковую ширину, тогда как ширина ГЗ специального типа индивидуальна. В целом общие ГЗ имеют большую энергетическую ширину, чем специальные.

8. Рассчитаны зависимости энергии ГЗ от угла разориентации соседних симметричных границ в ГЦК-металлах (Al, Cu, Au, Ni). Зависимости имеют осциллирующий характер, отражающий атомно-дискретную структуру сопрягающихся кристаллов. Энергия малоугловых ГЗ монотонно возрастает с ростом угла разориентации. Большеугловые ГЗ имеют близкие значения энергии.

9. На зависимостях энергии ГЗ от угла разориентации наблюдаются провалы, соответствующие специальным разориентировкам. Для ГЗ с осью разориентации [100] энергетически выделенной является $\Sigma 5(013)$ – для всех металлов, $\Sigma 29(025)$ – для золота. Для ГЗ с осью разориентации [110] такими границами являются $\Sigma 3(11)$ и $\Sigma 11(113)$ – для всех металлов и $\Sigma 33(225)$ – для меди. Для ГЗ с осью разориентации [111] соответственно $\Sigma 3(112)$ и $\Sigma 7(123)$ – для всех металлов, $\Sigma 13(134)$ – для алюминия, золота и никеля. Несколько специальных ГЗ имеют энергию выше, чем средняя энергия в данном диапазоне

углов. Остальные спецграницы имеют энергии, сравнимые с энергией общих ГЗ. Зависимость энергии от параметра Σ для спецграниц не наблюдается.

10. Рассчитаны энергии асимметричных границ зерен в алюминии. Вид энергетических поверхностей, построенных по значениям углов ориентации соседних кристаллитов, зависят от оси разориентации. Для ГЗ с осью разориентации [100] она принимает форму холма с вершиной, соответствующей углам разориентации 45° , энергия симметричных границ практически не отличается от энергии несимметричных ГЗ. Для границ с осью разориентации [110] поверхность имеет локальный минимум, соответствующий симметричным границам с углом разориентации близким к специальной границе $\Sigma 3(111)$. Угол разориентации этой ГЗ – $109,47^\circ$, а энергия – $0,109 \text{ Дж/м}^2$. Энергия границ с осью разориентации [111] практически не зависит ни от угла разориентации, ни от плоскости их залегания. Энергия симметричных границ с осями разориентации [110] и [111] в целом несколько ниже энергии асимметричных ГЗ.

11. Рассчитана величина относительного избыточного объема границ. Зависимости имеют осциллирующий характер. Средние значения относительного избыточного объема границ с осями разориентации [100] и [111] составляет 0,03, а для границ [110] порядка 0,1. Некоторые границы имеют малый по сравнению со средним значением свободный объем. К ним относятся: $\Sigma 5(012)$, $13(015)$ и $\Sigma 25(017)$ – ось разориентации [100]; $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 9(114)$, $\Sigma 11(113)$ и $\Sigma 33(118)$ ось разориентации [110]; $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 13(134)$, $\Sigma 19(235)$, $\Sigma 21(145)$, $\Sigma 31(156)$ и $\Sigma 49(358)$ – ось разориентации [111]. Энергия специальных ГЗ возрастает с увеличением $\Delta V/V$, причем наклон графиков одинаков для всех трех осей.

ГЛАВА 4 СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования фазовых переходов на ГЗ. Эти исследования являются актуальными, т.к. было обнаружено, что фазовые превращения приводят к резкому изменению многих свойств ГЗ. Изменяется диффузионная проницаемость, энергия, сегрегационные свойства, электрические и магнитные свойства, подвижность и др. Фазовые переходы на ГЗ, в свою очередь, существенно изменяют свойства поликристаллов в целом. Влияние фазовых переходов тем более значительно, чем выше плотность внутренних границ раздела. В наноструктурных и микрокристаллических материалах могут изменяться области диаграмм состояния, температуры плавления и других фазовых превращений [311, 312].

В основе зернограничных фазовых переходов лежат структурные превращения на ГЗ, связанные с кристаллографическими особенностями ГЗ. В связи с этим структурные превращения на ГЗ в кристаллических материалах представляют большой практический интерес из-за их возможного влияния на макроскопические физико-механические свойства поликристаллов. Кроме того, такие превращения могут иметь теоретическое значение как примеры фазовых переходов в низкоразмерных системах.

В литературе нет единого представления не только о том, какие изменения структуры ГЗ считать фазовыми переходами, но и о существовании самих фазовых переходов. Во многих работах существование структурных превращений на ГЗ считается доказанным [313]. Просвечивающая электронная микроскопия и другие экспериментальные методы представили убедительные доказательства как существования зернограничных переходов, так и того, что они ответственны за многие процессы, такие как аномальный рост зерен [314, 315], активация твердотельного спекания [316] и зернограничной хрупкости [317].

С другой стороны, несмотря на интенсивные исследования ГЗ, в настоящее время нет убедительных доказательств того, что превращения на ГЗ подчиняются термодинамическим правилам фазовых переходов, в результате которого

происходит скачок производной по энергии [11]. Исследования фазовых переходов на ГЗ, имеющиеся в настоящее время, ориентированы в первую очередь на процессы смачивания и плавления зернограничной области в сплавах. Практически отсутствуют исследования зернограничного плавления и других явлений в однокомпонентных металлах [318]. Кроме плавления на ГЗ могут происходить другие превращения, при которых изменяется не только структура, но химический состав и другие физические изменения, причем эти свойства могут изменяться скачкообразно при критических значениях температуры, давления и химического потенциала. Таким образом, ГЗ и другие поверхности, такие как свободные поверхности и межфазные границы, претерпевают превращения, сходные с превращениями в объемных фазах. В то же время необходимо дифференцировать эти поверхностные состояния от объемных фаз.

Можно выделить структурные переходы на ГЗ, связанные с изменением атомной структуры или толщины границы, и фазовые переходы, которые приводят к изменению состава, типа межатомной связи, и любого изменения физических свойств, в результате которого происходит скачкообразное изменение свободной энергии ГЗ.

ГЗ могут рассматриваться как квазидвумерная фаза, в которой может произойти структурный фазовый переход, в результате чего их структура, состав или другие свойства изменяются в результате температурного воздействия или при нагружении [3, 313, 319-321]. Особенностью состояния ГЗ является то, что они могут иметь градиенты состава. Зернограничный слой находится в термодинамическом равновесии и обладает стабильной, конечной толщиной обычно $0.2 \div 2$ нм. Средний состав и структура зернограничного слоя может не совпадать с соседними фазами.

К структурным фазовым переходам относят такие процессы как фасетирование, формирование равновесных слоев с другой симметрией решетки, изменение толщины границы. К фазовым переходам можно отнести и дислокационные реакции, происходящие в малоугловых ГЗ [322]. В результате структурных переходов могут существенно измениться свойства ГЗ, такие как

подвижность, диффузия, межкристаллитная когезионная прочность, сопротивление зернограничному проскальзыванию и др. Если переход затронет значительную долю ГЗ, в поликристалле в целом из-за накопительного эффекта может происходить существенное изменение макроскопических свойств [323].

Несмотря на имеющиеся достижения, экспериментальное исследование структурных и фазовых переходов на ГЗ является трудной и часто невыполнимой задачей, особенно если имеют место быстропротекающие процессы. Поэтому важнейшим методом наблюдения таких фазовых превращений является атомистическое моделирование с учетом рассмотрения вариаций атомной структуры в локальных областях ГЗ.

Моделирование ГЗ, результаты которого изложены в главе 3, показало, что структурные перестройки на ГЗ наблюдаются не только при нагреве, но и при введении точечных дефектов в область ГЗ. В настоящей главе обсуждаются структурные состояния ГЗ, возникающие при невысоких температурах (не превышающих комнатную) в результате перехода в метастабильные состояния.

4.1 Стабильные и метастабильные состояния структурных элементов

Существует большое количество работ, связанных с моделированием структуры ГЗ, которые не допускают вариации в количестве атомов в области ГЗ. Это ограничение приводит к тому, что выделяется некоторая конкретная структура ГЗ (чаще всего в модели РСУ), которая и используется для расчетов как свойств самой границы, так и исследования процессов, происходящих с участием ГЗ. В таких моделях с неправильной стартовой конфигурацией существует возможность блокирования перестройки из стартовой в другие структуры. Чтобы получить равновесную структуру необходимо добавление или удаление атомов [263-269]. Однако возникает вопрос: сколько таких устойчивых состояний может быть? Ответ на него дает тот хорошо известный факт, что ГЗ активно взаимодействуют с точечными дефектами. В частности, они являются источниками и стоками вакансий, причем этому способствует сама структура границ.

В нашей работе использовался современный подход к моделированию ГЗ, который позволяет, варьируя количество атомов, найти равновесную исходную структуру и наблюдать эволюцию ГЗ под действием температуры. В более раннем исследовании [324] подробно рассмотрены вопросы структурно энергетического строения границ. Расчеты показали, что энергетически более выгодным является состояние границы с распределенными вакансиями [63-66]. Зависимость энергии границы зерен при проведении вакансионной релаксации имеет вид кривой с минимумом. В этом наши расчеты согласуются с результатами работ [125-127]. Для каждой границы существует равновесная концентрация вакансий, при которой энергия минимальна. На рис. 4.1.1 схематически показано как меняется энергия границы с локализованными и распределенными вакансиями от количества избыточных вакансий и атомов.

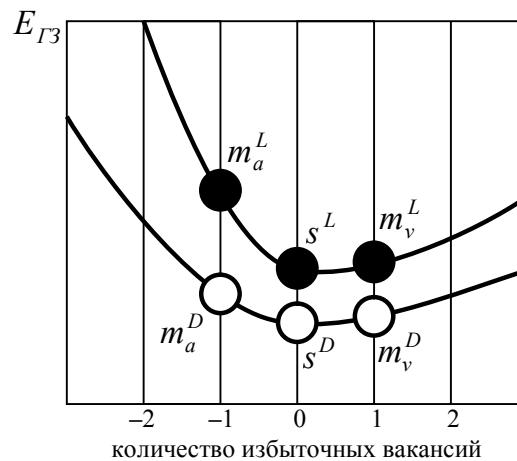


Рис. 4.1.1 Зависимость энергии границы зерна при введении избыточных вакансий

Для описания перестроек ГЗ будем использовать следующие обозначения. Символами s^L и s^D обозначим состояния, соответствующие минимуму энергии для ГЗ с локализованными и распределенными вакансиями соответственно. Состояние s^D имеет структуру, которую можно охарактеризовать как равновесную, не имеющую избыточных вакансий или атомов: $N_a = N_v = 0$. В рамках используемой модели эта структура обладает минимальной энергией и является стабильной. Состояние s^L отличается от состояния s^D тем, что распределенная вакансия, являющаяся частью структуры ГЗ, переходит в

локализованное состояние. При этом число атомов в области ГЗ не изменяется, однако изменяется атомная структура ГЗ и повышается ее энергия. При введении одной избыточной вакансии или атома энергия ГЗ также повышается, и она переходит в метастабильное состояние, которое будем обозначать символом m . Если ввести одну избыточную вакансию ($N_v = 1$), ГЗ переходит в состояние m_v^L или m_v^D (индекс v означает, что в структуре ГЗ присутствует избыточное количество вакансий, а индексы «L» и «D» обозначают состояние этих вакансий: локализованное или распределенное). При добавлении второй вакансии, ГЗ переходит в метастабильное состояние m_{2v}^L или m_{2v}^D . Подобным же образом обозначим метастабильные состояния, возникающие при удалении вакансии – при этом структура ГЗ характеризуется одним избыточным атомом m_a^L и m_a^D , двумя избыточными атомами m_{2a}^L и m_{2a}^D и т.д.

Поскольку энергия границы с распределенными вакансиями ниже, чем с локализованными, то структурный элемент ГЗ будет выглядеть так, как показано на рис. 4.1.2а.

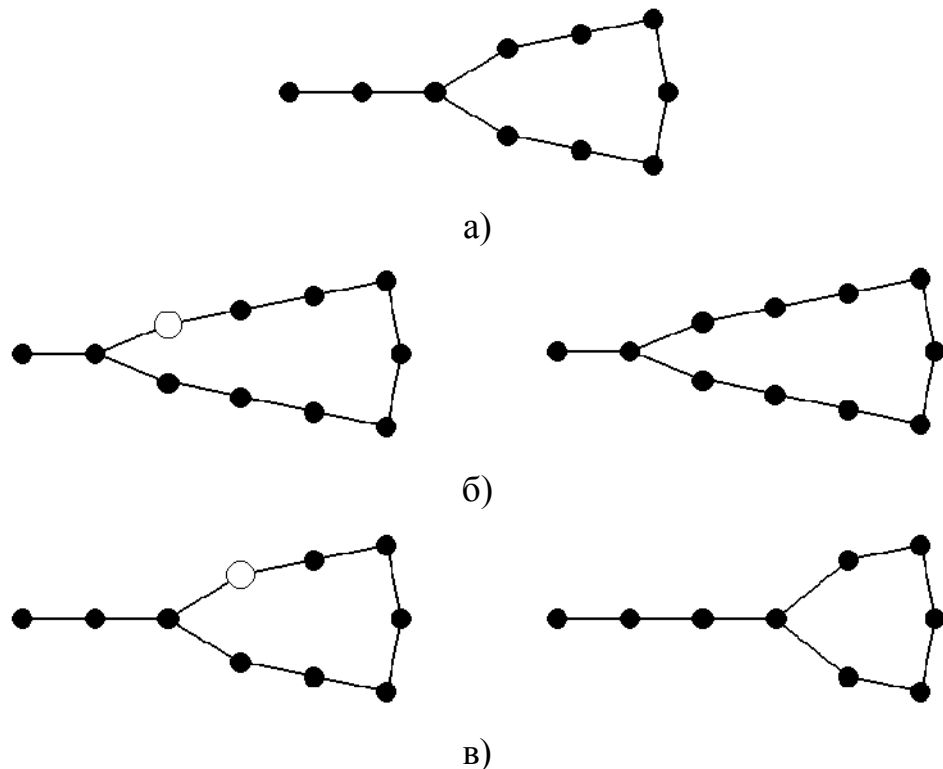


Рис. 4.1.2 Изменение структурных элементов ГЗ в процессе перехода из стабильного в метастабильные состояния

При перестройке участка границы в состояние, приведенное на рис. 4.1.2б, локализованная вакансия может мигрировать вглубь кристалла, обеспечивая, таким образом, их равновесную концентрацию. При этом граница переходит в метастабильное состояние с избытком атомов m_a^D . Реакция перехода может быть записана следующим образом:



Этот процесс определяется энергией перехода ГЗ из распределенного состояния в локализованное и образованием метастабильной структуры с избытком атомов. Оценки показали [125, 321], что энергия перестройки ГЗ зависит от ее атомной структуры и составляет от 0.01 Дж/м² до 0.05 Дж/м².

Механизм перестройки в состояние m_v^D сходен с рассмотренным выше. При этом из зерна в ядро стабильной границы приходит вакансия и занимает позицию как показано на рис. 5.1.2в. Реакция может быть записана как:



О наличии стабильных и метастабильных состояний ГЗ свидетельствуют данные, полученные методами ВРЭМ. Например, в работе [260] исследована атомная структура ГЗ $\Sigma 5(013)$ в алюминии, легированном магнием. На электронно-микроскопических снимках были обнаружены границы, состоящие из двух различных структурных элементов, названных авторами структурами «Х» и «У» типа. Структура типа «Х» состоит из структурных единиц, которые соответствуют равновесной ГЗ в алюминии. По нашей классификации такая структура соответствует состоянию s^D . Структура типа «У» полностью соответствует границе в модели РСУ. По нашей классификации такая ГЗ находится в метастабильном состоянии m_a^D . В данной структуре присутствуют два сближенных атома, расстояние между которыми равно $0,316a$, что для чистого алюминия составляет $1,28 \text{ \AA}$. Энергия такой границы для чистого алюминия, рассчитанная в нашей модели, без учета атомной релаксации, составляет $7,77 \text{ Дж/м}^2$. Авторы считают, что данная структура возможна ввиду

присутствия атомов магния. Они отмечают, что для сплава Al-5%Mg энергия этих двух типов ГЗ должна быть близкой и, следовательно, структурные элементы обоих типов могут находиться в стабильном состоянии. Более того, на электронно-микроскопических снимках обнаружены участки, в которых элементы двух типов непосредственно соседствуют друг с другом.

4.2 Изменение энергии в процессе структурных преобразований

Изменение энергии в процессе перехода вакансий из локализованного в распределенное состояние сопровождается изменением энергии ГЗ. Хотя состояние границы с распределенными вакансиями энергетически более выгодно, в работах [63, 64, 325] был обнаружен потенциальный барьер при переходе типа $s^L \rightarrow s^D$. Это может быть связано с тем, что атомы, релаксируя вокруг локализованной вакансии, как бы запирают ее в данном положении. Для прояснения этого вопроса нами был поставлен компьютерный эксперимент по перемещению атомов в плоскость ГЗ. На рис. 4.2.1. представлены структурные элементы ГЗ $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$, на примере которых рассмотрен данный переход.

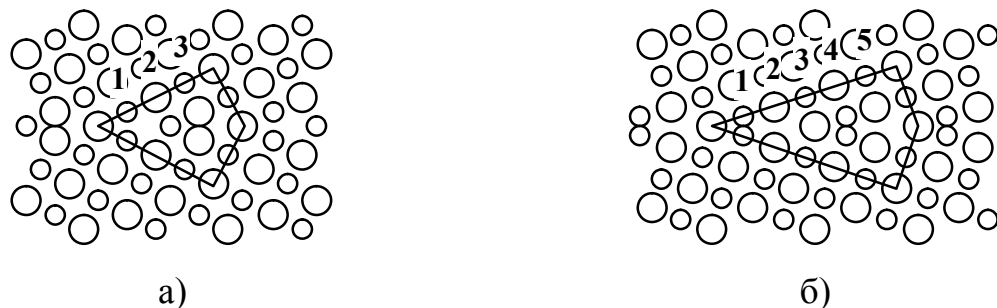


Рис. 4.2.1 Схема расчетной модели перехода вакансии из локализованного состояния в распределенное: а) $\Sigma 5(012)$; б) $\Sigma 5(013)$

На рисунках цифрами «1», «2», ... обозначены атомы структурных элементов по мере их удаления от плоскости ГЗ. Эксперимент заключался в следующем: каждый из пронумерованных атомов удалялся за пределы расчетной ячейки, образуя при этом локализованную вакансию. После этого проводилась атомная релаксация. Затем атом, находящийся в положении зеркальном по отношению к этой вакансии, начинали смещать по направлению к плоскости ГЗ.

При этом на каждом шаге проводилась атомная релаксация и вычисление энергии.

На рис. 4.2.2 представлены результаты расчетов.

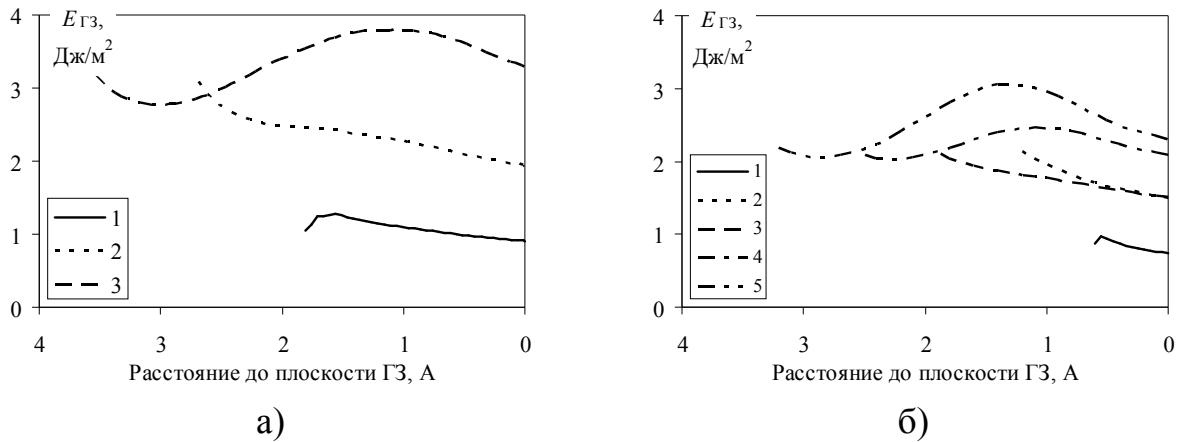


Рис. 4.2.2 Изменение энергии в процессе перехода вакансии из локализованного состояния в распределенное: а) $\Sigma 5(012)$; б) $\Sigma 5(013)$

Из рисунков видно, что для обеих границ переход атома «1» из локализованного состояния в распределенное проходит через потенциальный барьер, величина которого составляет около 10% от величины зернограничной энергии. Как было показано выше, данное структурное преобразование для этих границ соответствует переходу типа $s^L \rightarrow s^D$. Смещение атома «2», соответствующее переходу типа $m_v^L \rightarrow m_v^D$, происходит безбарьерно. Та же самая картина наблюдается для перехода $m_{2v}^L \rightarrow m_{2v}^D$ границы $\Sigma 5(013)$. Более удаленные от границы атомы при движении к границе преодолевают значительный потенциальный барьер. Причем энергия, соответствующая локализованному состоянию вакансий, для них ниже, чем распределенному. Данный факт объясняется атомной структурой приграничной области, а именно, вакансии, соответствующие позициям «3» для $\Sigma 5(012)$, «4» и «5» для $\Sigma 5(013)$, полностью окружены ближайшими соседями в позициях, близких к идеальному кристаллу. Надо отметить, что хотя атомы «2» и движутся к границе безбарьерно, энергия такой ГЗ почти в два раза выше энергии стабильной ГЗ.

4.3 Испускание и поглощение зернограничных вакансий

Эмиссия и адсорбция вакансий вызывает переход ГЗ из стабильного состояния в метастабильное состояние. На рис. 4.3.1 показаны графики изменения энергии 4-х границ общего типа (рис. 4.3.1а) и спецграниц (рис. 4.3.1б) с осью разориентации [100] при переходе в метастабильное состояние с избытком структурных вакансий m_v^D и с их недостатком m_a^D [4.1.1].

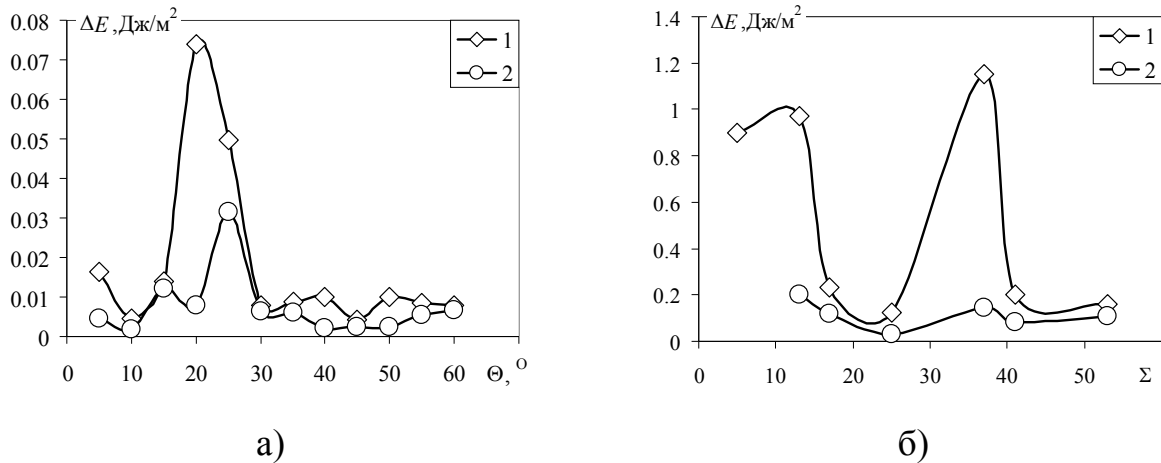


Рис. 4.3.1 Изменение энергии ГЗ при переходе в метастабильные состояния с избытком атомов m_a^D (кривая 1) и с избытком вакансий m_v^D (кривая 2): а) ГЗ общего типа; б) ГЗ специального типа

Приведенные графики соответствуют изменению структурной единицы на один атом, то есть удалению или добавлению в структуру протяженной ГЗ атомных рядов. Из рисунка видно, что процесс перехода границы в состояние с избытком атомов m_a^D увеличивает энергию ГЗ сильнее, чем переход в состояние с избытком вакансий m_v^D . Зернограничная энергия изменяется при этом на различную величину в зависимости от угла разориентации или параметра Σ . Более того, переход в состояние с избытком атомов для трех специальных ГЗ ($\Sigma 5$, $\Sigma 13$ и $\Sigma 37$) практически не возможен, поскольку увеличение энергии при этом составит более 100% от энергии самой границы. Заметим, что граница $\Sigma 5(012)$ не может перейти в состояние с избыточным количеством вакансий, поскольку структурный элемент этой границы состоит из малого количества атомов. В целом для перехода, как в состояние m_a^D , так и в состояние m_v^D для границ общего

типа энергетически более выгоден. Это означает, что существует асимметрия процесса испускания и поглощения вакансий границей зерна, находящаяся в стабильном состоянии s^D .

Изменение количества структурных вакансии на границе зерна приводит к тому, что под действием внешних напряжений может происходить сдвиг одного зерна относительно другого – зернограничное проскальзывание (ЗГП). Варианты ЗГП можно проводить, анализируя энергетические поверхности. В качестве примера на рис. 4.3.2 приведен контурный график такой поверхности, построенной при сдвиге стабильной малоугловой ГЗ с осью разориентации [100].

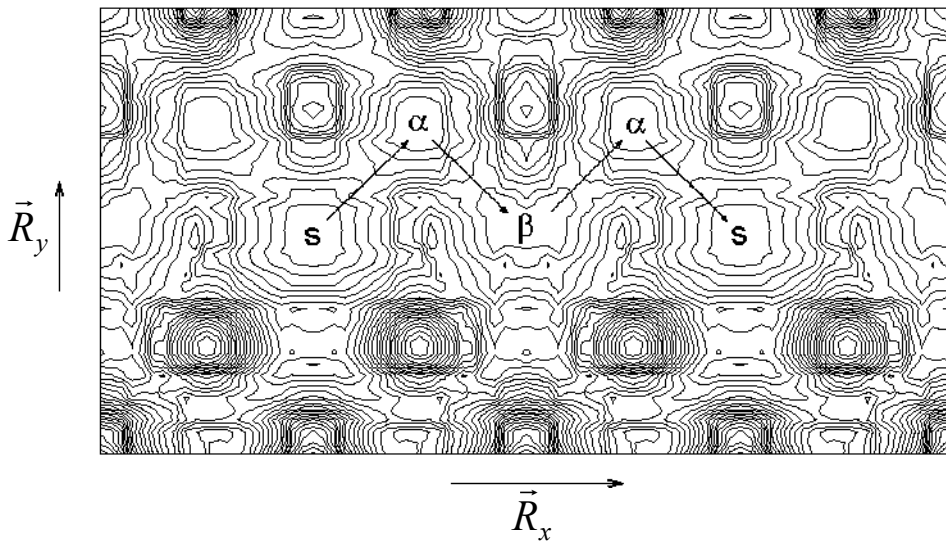


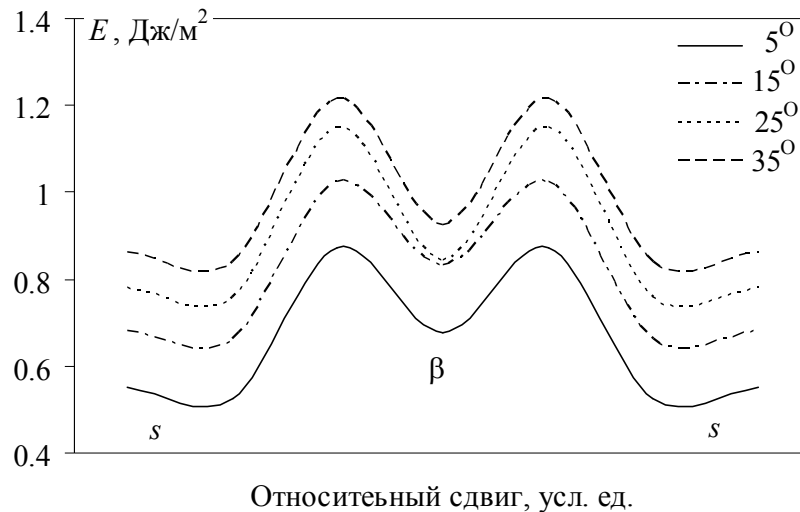
Рис. 4.3.2 Контурный график энергетической поверхности для стабильной границы с углом разориентации $\Theta = 5^\circ$

Стабильное состояние s соответствует минимуму на поверхности, т.е. является устойчивым, а два метастабильных состояния α и β имеют энергию больше, чем энергия в состоянии s . Для данной границы ЗГП может осуществляться двумя путями: минуя метастабильное α -состояние и при последовательном переходе через α и β состояния:

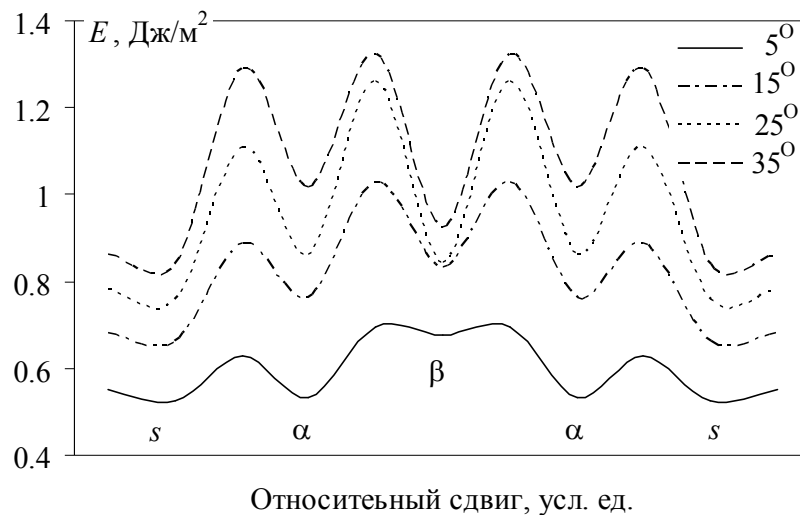
$$s \rightarrow \beta \rightarrow s \quad (4.3.1)$$

$$s \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow s \quad (4.3.2)$$

Оценивая вероятность вариантов ЗГП, необходимо учитывать высоту потенциальных барьеров перехода. Значения энергий при совершении переходов в соответствии с формулами 4.3.1 и 4.3.2 приведены на рис. 4.3.3.



а)



б)

Рис 4.3.3 Варианты перестройки границ зерен при ЗГП: а) в соответствии с выражением (4.3.1); б) в соответствии с выражением (4.3.2)

4.4 Выводы по главе 4

1. Рассмотрены варианты атомной перестройки ГЗ при низких температурах. Показано, что структурные единицы ГЗ могут существовать в двух состояниях – с распределенными и с локализованными вакансиями. Стабильное состояние, обладающее минимальной энергией, соответствует атомной структуре ГЗ с распределенными вакансиями.

2. Переход границы из стабильного состояния с локализованными вакансиями в состояние с распределенными вакансиями осуществляется как безбарьерно, так и с преодолением потенциального барьера.

3. Рассмотрены механизмы поглощения и испускания вакансий границами зерен. Показано, что эффективность общих границ зерен как стоков и источников вакансий на порядок выше, чем специальных. При испускании и поглощении вакансий происходит перестройка атомной структуры ГЗ. Обнаружена асимметрия процесса поглощения и испускания вакансий. Генерация вакансий требует большего повышения энергии, чем для их поглощения.

4. Обнаружены устойчивые метастабильные состояния ГЗ, возникающие при относительном сдвиге зерен вдоль плоскости дефекта. Наличие метастабильных состояний влияет на направление ЗГП. Скольжение зерен по ГЗ может осуществляться как через одно, так и через несколько метастабильных состояний.

ГЛАВА 5 СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Структурные перестройки границ зерен под действием температуры связаны в основном с диффузионным движением атомов и вакансий. Увеличение скорости движения частиц приводит к тому, что они начинают покидать узлы кристаллической решетки и занимать положения в междоузлиях, либо вакантные места. Наличие у ГЗ избыточного объема повышает вероятность перемещения атомов вблизи границ. Кроме того, увеличение полной энергии приводит к уменьшению потенциального барьера перестройки границ. В нашей работе исследование перестроек структуры, миграции атомов и вакансий при высоких температурах проводилось методом молекулярной динамики.

5.1 Взаимодействие границ зерен с решеточными вакансиями

Во время структурных превращений ГЗ поглощает или испускает большое количество атомов или вакансий. Поглощение точечных дефектов может сильно изменить структуру ГЗ, что, в свою очередь, является механизмом поглотительной способности границы. Эти процессы могут иметь важное влияние на свойства поликристаллов. Например, в металлах, подвергнутых облучению, образуется большое число вакансий и межузельных атомов [326]. ГЗ могут поглощать как вакансии, так и межузельные атомы. Важным свойством ГЗ является то, что они представляют высокостокные вакансии. Межузельные атомы являются гораздо более мобильными, чем вакансии и в большинстве достигают стоков первыми, тогда как остальные вакансии образуют кластеры, тетраэдры и другие комплексы дефектов, ухудшая свойства материала. ГЗ могут выступать в качестве эффективных поглотителей радиационно-индуцированных дефектов, а также играть существенную роль в залечивании радиационных повреждений. Этот же механизм поглощения точечных дефектов может работать и в других сложных условиях с высокой неравновесной концентрацией точечных дефектов, таких как интенсивная пластическая деформация, диффузионная ползучесть, а также в нанокристаллических материалах. Некоторые механизмы

взаимодействия точечных дефектов с ГЗ были изучены методами компьютерного моделирования [327-329]. Авторы изучали поведение точечных радиационно-стимулированных дефектов. Они пришли к выводу, что существуют общие черты, общие для большинства границ. Тем не менее, величина такого поведения сильно зависит от атомной структуры границы [327, 328]. Исследуя радиационную стойкость к повреждениям многослойного нанокompозита Cu-Nb, авторы [329] показали, что не существует такого понятия, как «точечный дефект» в границах раздела Cu-Nb, хотя соседствующие материалы являются кристаллическими. Вместо этого пары Френкеля с малыми энергиями активации являются результатом удаления или вставки атома, позволяя этим границам уменьшить радиационное поражение.

На первом этапе исследования перестроек структуры при высоких температурах нами были проведены исследования процессов взаимодействия решеточных вакансий с границей зерен [330]. Для этого мы отслеживали поведение вакансий, строго говоря, не принадлежащих границе. Как было показано в предыдущих главах, ширина ГЗ составляет от двух до шести параметров решетки, т.е. в среднем вакансия, отстоящая от плоскости ГЗ на расстояние более $2a$, может считаться не принадлежащей границе. Для проведения молекулярно-динамического исследования поведения таких вакансий вблизи плоскости границы были введены восемь вакансий, находящихся на разном расстоянии от плоскости ГЗ (рис. 5.1.1). При этом первоначально проводилось моделирование стабильной атомной структуры границы.

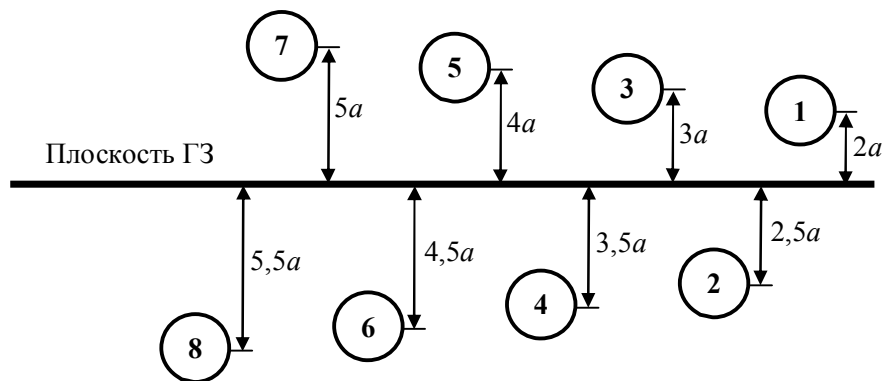


Рис. 5.1.1 Расположение вакансий вблизи плоскости ГЗ

В силу того, что границы содержат структурные вакансии, большая часть скачков совершалась в плоскости ГЗ, что затрудняло анализ перемещения решеточных вакансий. Поэтому с помощью специальной программы-обработчика файлов часть скачков атомов удалялось, а перемещение вакансий было выстроено в цепочки. На рис. 5.1.2а приведена картина скачков атомов малоугловой ГЗ $\Theta = 10^\circ$ с осью разориентации [100] при температуре $T = 600$ К, а на рис. 5.1.2б та же самая граница после обработки.

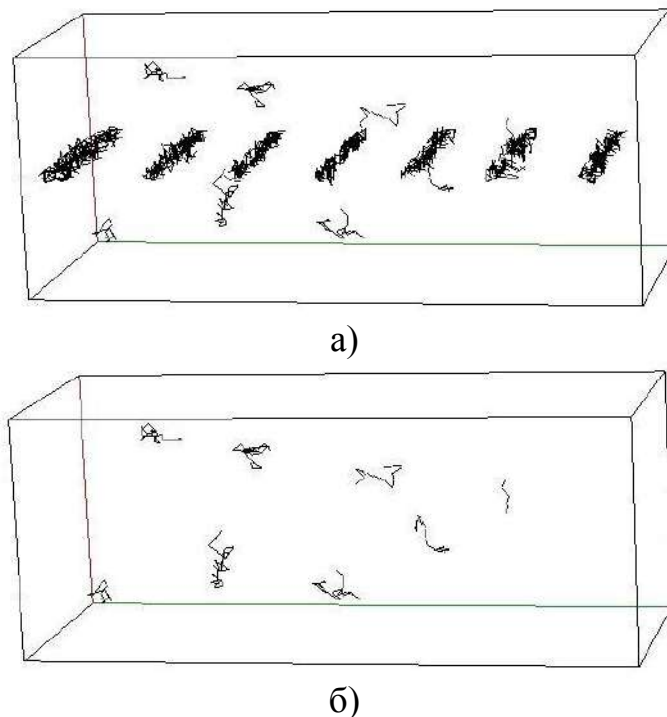


Рис. 5.1.2 Пространственная картина скачков атомов ГЗ общего типа $\Theta = 10^\circ$ с осью разориентации [100] при температуре $T = 600$ К: а) до обработки данных; б) после обработки данных

Исследование границ проводилось при температурах 600 К, 700 К, 800 К и 900 К. Расчеты показали, что перемещение решеточных вакансий носит в целом случайный характер. Как видно из рисунка 5.1.2б три самые ближние к плоскости ГЗ вакансии оказываются после ряда перескока в границе. Однако для той же границы при температуре 800 К вакансия «1» не попадает в границу, а вакансия «7» оказывается в ней. При температуре 900 К вакансия «3» удаляется от плоскости ГЗ, тогда как вакансии «4», «5» и «6» наоборот приходят к границе. В связи с этим выводы о взаимодействии границы с вакансиями можно делать только на основе статистики.

На рис. 5.1.3 представлены статистические данные по количеству вакансий ΔN дошедших до плоскости ГЗ при различных температурах на разных этапах проведения эксперимента.

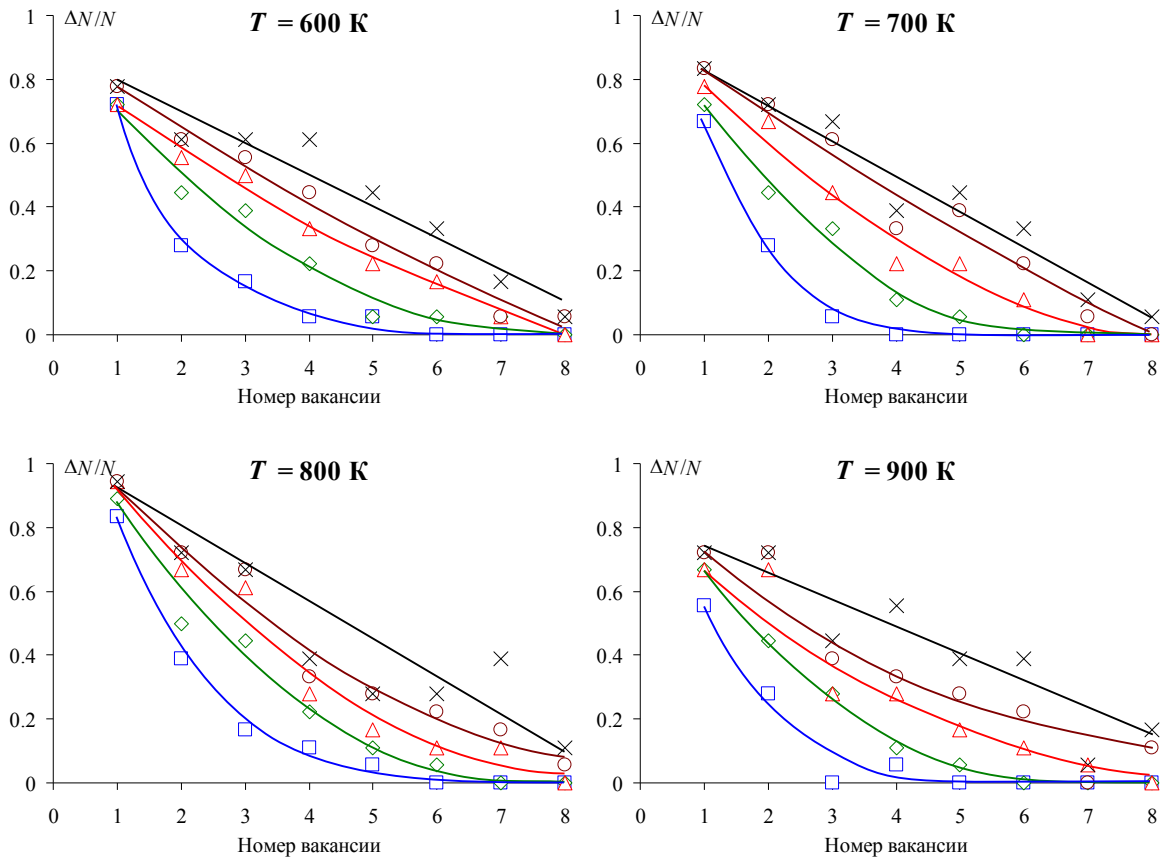


Рис. 5.1.3 Количество вакансий дошедших до ГЗ при разных температурах за время: \square – 20 пс, \diamond – 40 пс, Δ – 60 пс, \circ – 80 пс, \times – 100 пс

Общее количество вакансий N составляло 18 (по количеству исследованных ГЗ). По горизонтальной шкале отложены номера вакансий в соответствии с рис. 5.1.1. Представленные графики показывают, что доля вакансий, пришедших в границу, существенно зависит от времени проведения эксперимента. Так статистическая зависимость величины $\Delta N/N$ имеет ярко выраженный параболический вид при маленьких значениях времени эксперимента (20 пс). Кривизна гиперболы уменьшится с увеличением этого времени и, наконец, переходит в прямую линию, когда время эксперимента достигает 100 пс. Дальнейшее увеличение времени эксперимента не приводит к существенным изменениям данной тенденции. Линейная зависимость, видимо, связана с тем, что

расстояние от плоскости ГЗ до вакансии линейно зависит от ее номера. Таким образом, можно сделать вывод, что вероятность захвата вакансии границей линейно уменьшается с увеличением расстояния от ГЗ до вакансии. Рис. 5.1.3 так же показывает, что характер зависимости одинаков для всех температур. Что касается статистики по отдельным осям, то их вид отличается от графиков, приведенных на рис. 5.1.3 только тем, что разброс, в силу малого количества исследованных ГЗ, более существенный.

В статистической выборке, приведенной на рис. 5.1.3, участвовали как специальные, так и общие ГЗ. В связи с этим представляет интерес рассмотреть статистику границ по отдельности. На рис. 5.1.4 представлена статистика вакансий, которые дошли до ГЗ общего и специального типа по отдельности, а также всего спектра ГЗ без учета температуры. Здесь так же наблюдается линейная зависимость от расстояния между вакансией и плоскостью ГЗ. Кроме того, как видно из рисунка, статистически общие ГЗ чаще поглощают вакансии. Это, видимо, связано с тем, что в статистике принимают участие высоко когерентные границы (например, $\Sigma 5$ и $\Sigma 11$). Статистический разброс при таком рассмотрении значительно ниже, т.к. учитывается большее количество границ.

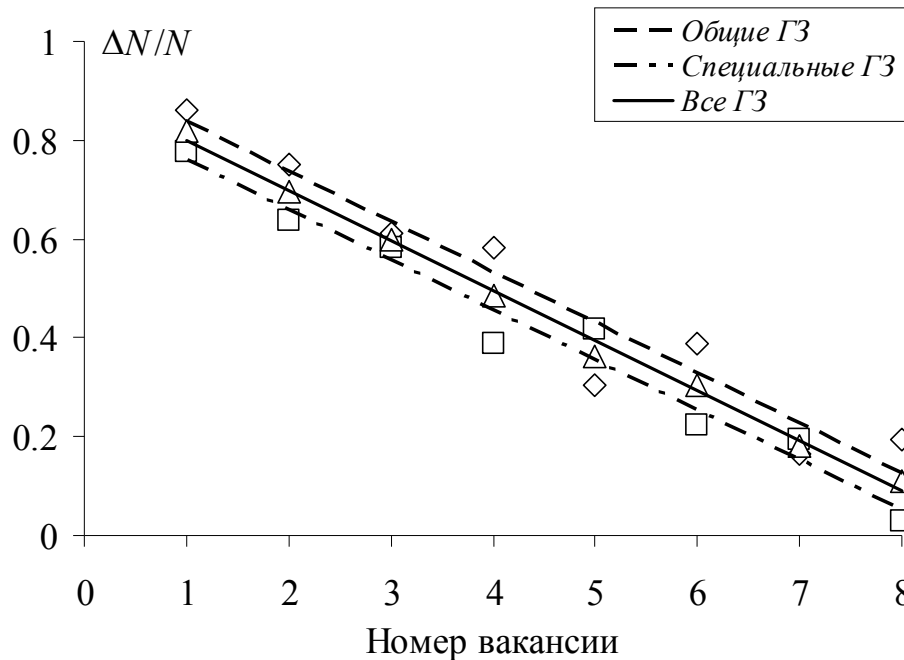


Рис. 5.1.4 Количество вакансий дошедших до ГЗ без учета температуры

Усредненная скорость миграции вакансий может характеризовать силу взаимодействия вакансий с ГЗ. На рис. 5.1.5 приведены значения средних скоростей миграции вакансий при различных температурах по всему ансамблю границ. Здесь учитывались только те вакансии, которые в процессе миграции достигали области ГЗ. На всех четырех графиках наблюдается гиперболическая зависимость, которую мы аппроксимировали экспонентой, причем показатель экспоненты линейно уменьшается с ростом температуры. Достоверность данной аппроксимации R^2 имеет высокие значения.

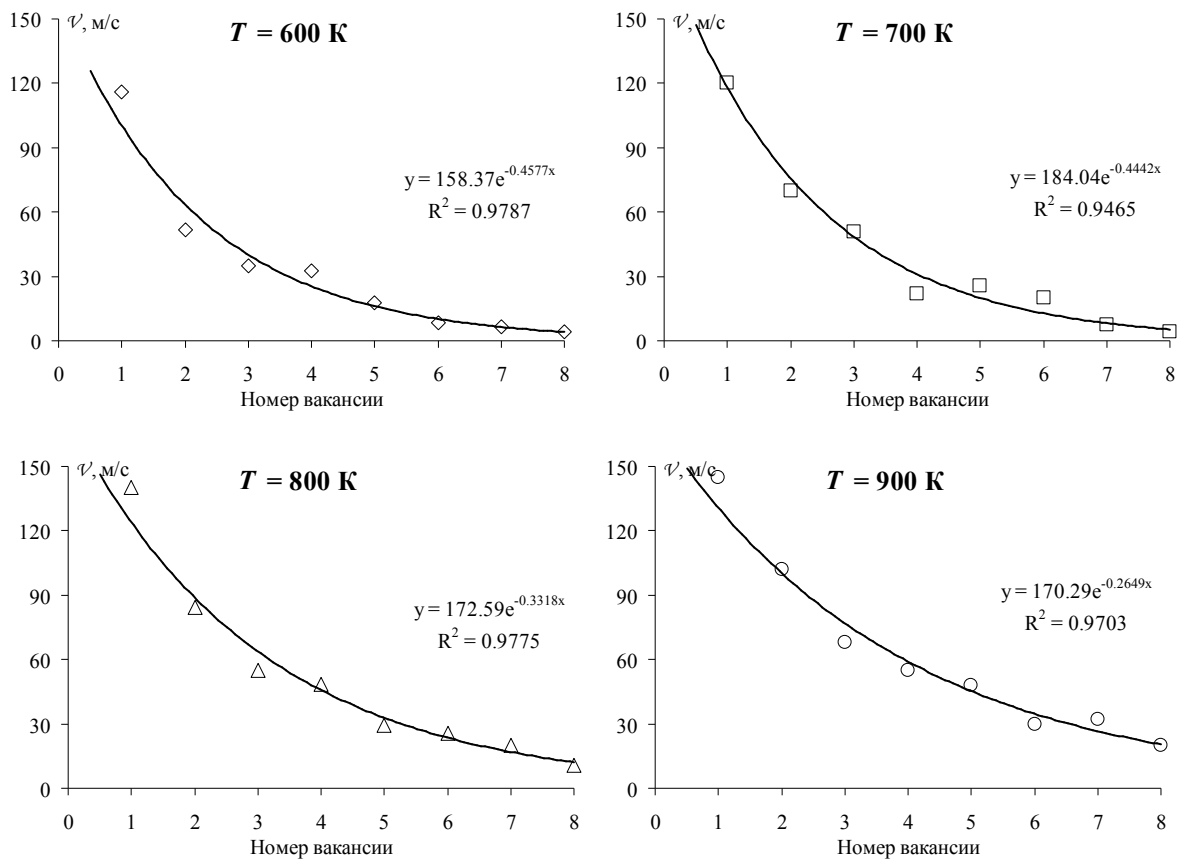


Рис. 5.1.5 Средняя скорость миграции вакансий при разных температурах

На рис. 5.1.6 приведены зависимости средних скоростей миграции вакансий к ГЗ без учета температуры. Зависимости также имеют гиперболический вид как для ГЗ общего и специального типа, так и для всего ансамбля границ. Видно, что скорость, с которой мигрируют вакансии к специальным границам в среднем несколько ниже, чем к ГЗ общего типа, что так же связано с учетом статистики для высококогерентных границ.

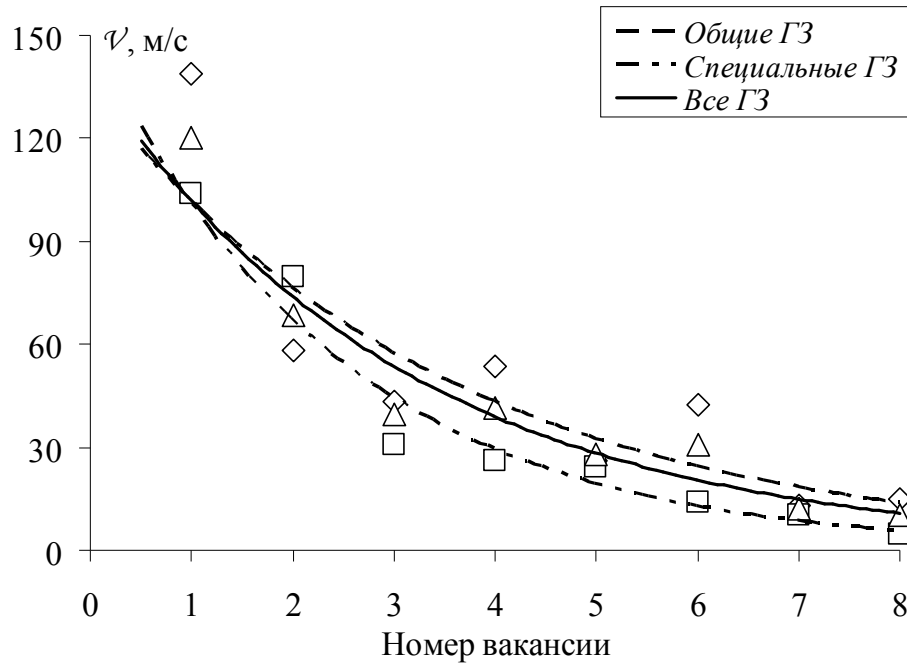


Рис. 5.1.6 Средняя скорость миграции вакансий без учета температуры

Можно предположить, что уменьшение скорости миграции вакансии при удалении от границы связано со способностью ГЗ притягивать вакансии. Однако для того, чтобы оценить это, мало ограничиться усредненными характеристиками. Для выяснения данного вопроса было проведено исследование треков атомов, пришедших в ГЗ. На рис. 5.1.7 приведены характерные зависимости положения вакансий (Δy – расстояние от вакансии до плоскости ГЗ) относительно границы зерен от времени.

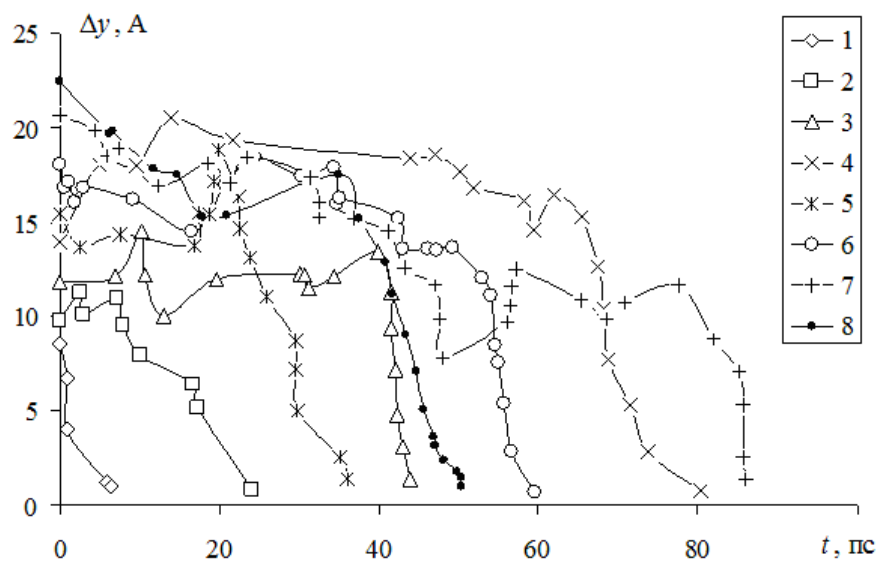


Рис. 5.1.7 Зависимость положения вакансий относительно плоскости ГЗ от времени

Цифрами «1», «2», ... обозначены вакансии в соответствии с рис. 5.1.1, причем из всего ансамбля выбрано только по одному характерному треку вакансий при температуре 600 К. Из рисунка видно, что ближайшие к ГЗ вакансии приходят в границу практически сразу. Вакансии, которые находятся далеко от границы, попадают в ГЗ только тогда, когда в результате случайных блужданий оказываются в некоторой области в непосредственной близости от границы, равной двум-трем параметрам решетки. Таким образом, можно говорить о величине, которую обычно называют радиус захвата. Однако нахождение вакансии на расстоянии меньше радиуса захвата не означает ее безусловного прихода в ГЗ. Более того, как видно из рис. 5.1.4, лишь около 80% вакансий «1» оказываются захваченными.

Статистическая обработка по радиусам захвата $\Delta u_{кр}$ ГЗ и скоростям движения захваченных вакансий $\mathcal{V}_{кр}$ приведена на рис. 5.1.8.

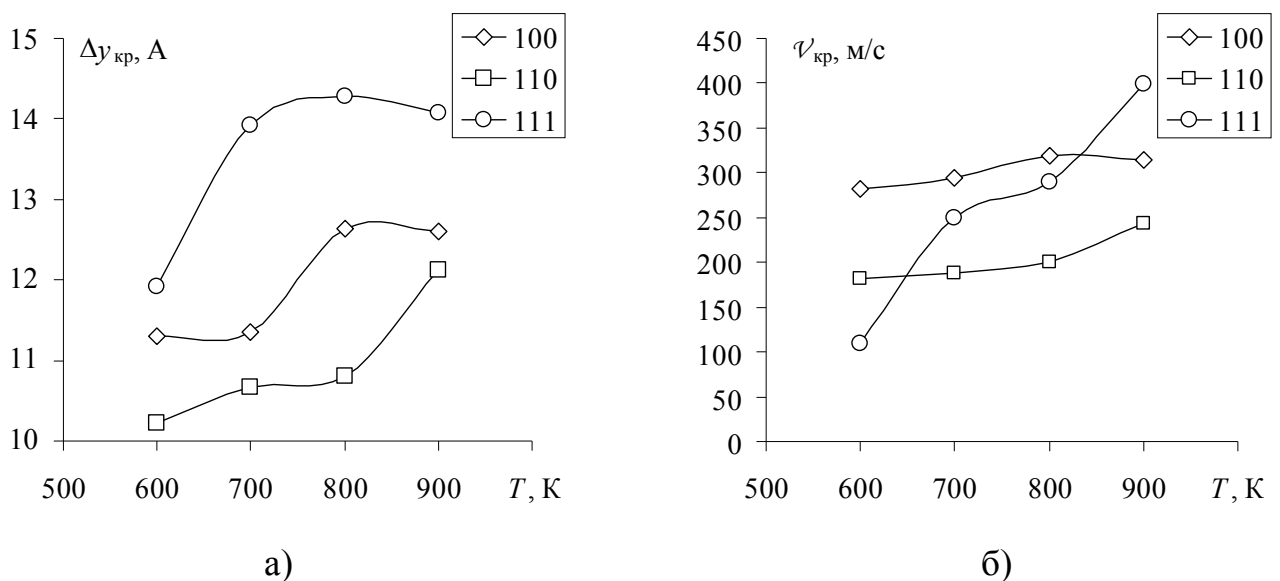


Рис. 5.1.8 Статистика вакансий, захваченных границей зерна: а) средний радиус захвата; б) средняя скорость захваченных вакансий

Из рисунка 5.1.8а видно, что с ростом температуры радиус захвата ГЗ увеличивается почти линейно, однако это увеличение составляет не более 20%. Отличие от линейной зависимости связано, видимо, с малым количеством исследованных ГЗ. Скорости движения захваченных вакансий значительно отличаются от средних скоростей миграции (рис. 5.1.5 и 5.1.6), что, очевидно, связано с воздействием границы на вакансию. Значения усредненной скорости

движения захваченных вакансий линейно растут с увеличением температуры (рис. 5.1.8б).

Еще одна особенность взаимодействия ГЗ с вакансиями состоит в том, в какую область границы они приходят. Из рис. 5.1.7 видно, что, например, вакансии под номерами «3» и «7» сначала приближаются к границе на расстояние меньшее, чем радиус захвата, потом вновь удаляются от нее и затем, вновь, приближаясь, входят в область ГЗ. Это связано со сложной структурой границ. На рис. 5.1.9 изображены характерные примеры треков вакансий. Нами было выделено пять различных типов границ, по-разному взаимодействующих с решеточными вакансиями.

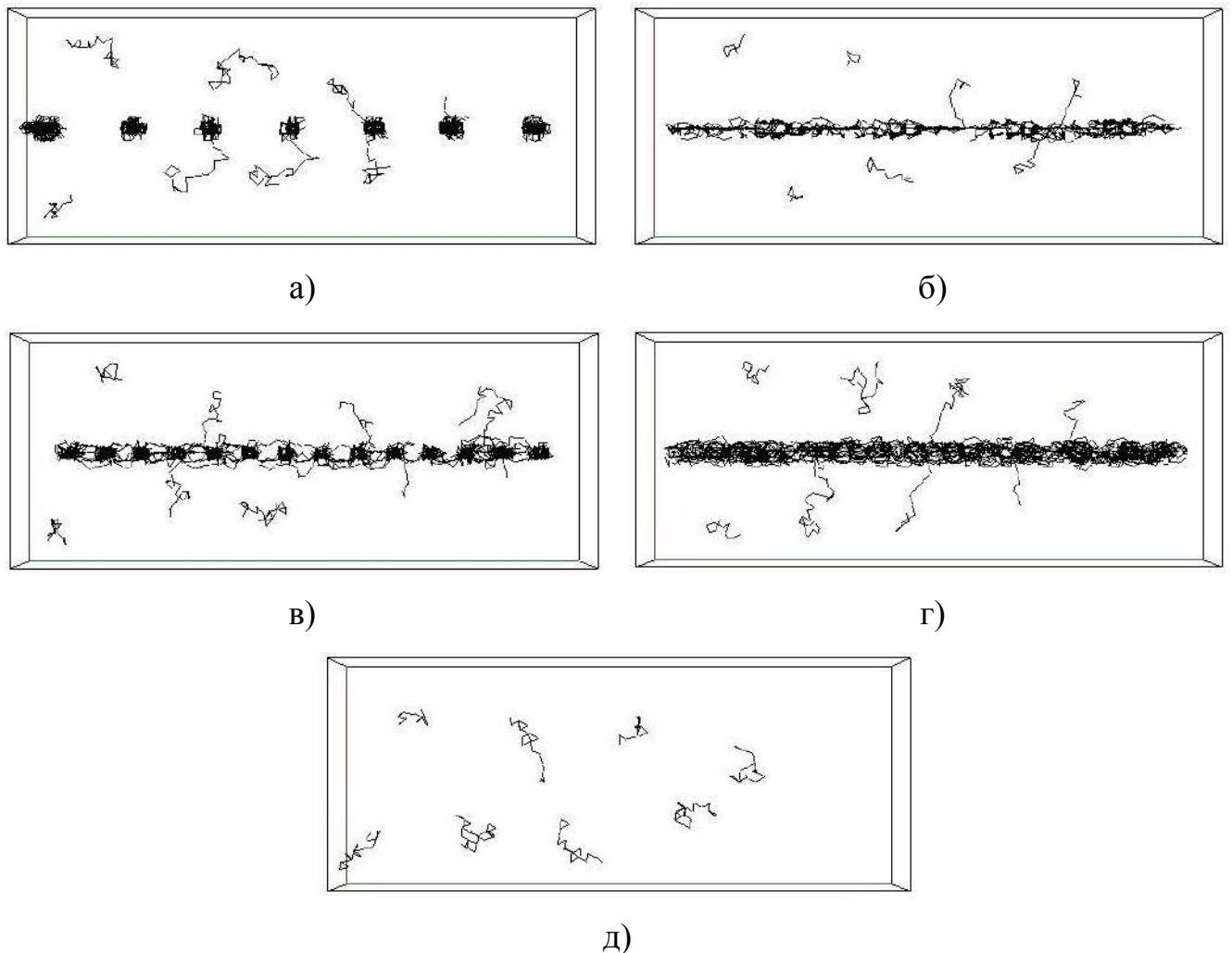


Рис. 5.1.9 Места входа вакансий в границу зерен

На рис. 5.1.9а представлена малоугловая граница. Как видно из рисунка, диффузионное движение вакансий в области границы сосредоточено в вершинах дислокаций. Именно эти области и являются стоками решеточных вакансий.

Данный рисунок поясняет, почему некоторые вакансии, сблизившись с границей, не сразу и не обязательно являются захваченными ей: если вакансия приблизилась к плоскости ГЗ на расстояние меньшее радиуса захвата, но при этом находится далеко от ядра дислокации, то в результате теплового движения она может удалиться от границы. При этом края зоны захвата имеют волнообразный вид, что и согласуется с характером распределения напряжений сжатия и растяжения в области ГЗ [10, 295].

На рис. 5.1.9б изображены треки, характерные для большеугловой ГЗ общего типа при маленьких температурах (600 К и 700 К). Движение вдоль границы является неоднородным. Толщина диффузионного слоя меняется вдоль ГЗ. Решеточные вакансии могут приходить в любую область границы. Например, вакансии «1» и «2» приходят в область с широким диффузионным слоем, а вакансия «3» в область, ширина которой сопоставима с моноатомным слоем.

Треки, изображенные на рис. 5.1.9в и 5.1.9г, характерны для ГЗ общего типа с углами разориентации 30° и для границ специального типа. Сближение ядер дислокаций таких границ приводит к образованию сплошного диффузионного слоя (рис. 5.1.9г) либо почти сплошного слоя (рис. 5.1.9в). Как видно из этих рисунков, вакансии входят в плоскость таких границ практически в любом месте.

И, наконец, для некоторых границ характерно полное отсутствие диффузионного движения вдоль плоскости ГЗ, либо это движение очень незначительное (рис. 5.1.9д). К таким границам относятся, например, специальные ГЗ $\Sigma 3$ и $\Sigma 11$. В этом случае характер миграции решеточных вакансий никак не связан с наличием ГЗ, т.е. вакансии если и попадают в границу, то совершенно случайно.

5.2 Исследование изотропии перескоков атомов в области границы зерен

Перестройки структуры ГЗ и тепловое движение атомов тесно связаны друг с другом. Этот факт используется исследователями для анализа различных зернограницных процессов. Например, прямое экспериментальное наблюдение

фазовых переходов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения является чрезвычайно трудным [331-333], поэтому часто выводы об изменении структурного состояния ГЗ делаются исходя из косвенных исследований, в том числе и по данным о зернограничной диффузии. Вместе с тем полученные экспериментальные и расчетные данные часто не согласуются у разных авторов. С другой стороны, несмотря на то, что наше понимание структуры ГЗ значительно изменилось за последние десятилетия благодаря электронной микроскопии высокого разрешения и использованию методов атомного моделирования, уровень понимания механизмов зернограничной диффузии изменялся довольно медленно. Это несоответствие можно объяснить несколькими основными факторами. Во-первых, диффузия по ГЗ происходит достаточно быстро только при высоких температурах, что значительно усложняет процесс наблюдения с большим разрешением. По этой же причине недостаточно известна структура ГЗ при высоких температурах. Во-вторых, зернограничная диффузия быстропротекающий и неравновесный процесс. Управление механизмами диффузии осуществляется в небольших масштабах $0,5\div 2$ нм, что предполагает кооперативное движение конечной группы атомов. Немаловажен и тот факт, что зернограничная диффузия показывает сильную анизотропию при низких температурах и имеет тенденцию показывать минимумы для границ наклона, в которых плоскости обладают высокой симметрией.

В нашей работе исследование зернограничной самодиффузии преследовало следующие цели: определение атомного механизма диффузии; определение кооперативного движения атомов, которое инициирует один акт перескока; определение взаимосвязи между механизмом диффузии и другими свойствами ГЗ.

Процесс перемещения атомов в твердом теле можно представить в виде отдельных скачков, определяющих в совокупности процессе диффузии. Ориентация и величина скачка могут быть представлены в виде отрезка, соединяющего начальное и конечное положения атома. Для анализа всей совокупности перемещений атомов в работе использовался следующий прием: в течении некоторого интервала времени отслеживались все скачки атомов в

области дефекта. Определялись координаты начального и конечного положения атомов [239, 261, 334, 335]. Затем все отрезки совмещались точками своих начальных положений, в результате получалась трехмерная фигура, дающая наглядное представление о направлениях и анизотропии элементарных перескоков атомов в процессе диффузии. Чтобы получить более полное представление о диффузии, перескоки проецировались на две плоскости: на плоскость, перпендикулярную к оси разориентации ГЗ, и на плоскость границы. Дополнительно, для более наглядного представления количества перескоков в определенных направлениях проводилось исследование индикатрис элементарных перескоков. Индикатрисы представляют количество скачков, совершенных атомами в угловом интервале, для каждой проекции.

Диаграмма перескоков в монокристалле, содержащем равновесное количество вакансий, показана на рис. 5.2.1. Видно, что направления перескоков хорошо ориентированы. Обе проекции показывают одно и то же направление скачков – вдоль кристаллографического направления типа $\langle 110 \rangle$. Это соответствует вакансионному механизму диффузии. На рис. 5.2.2 схематично изображены возможные направления перескоков атомов при диффузии по вакансионному механизму. Проекция этих перескоков совпадают с направлениями перескоков, полученных при моделировании самодиффузии в монокристалле.

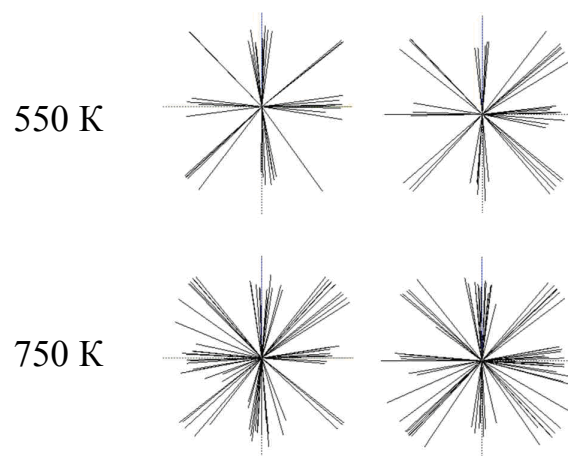


Рис. 5.2.1 Диаграммы перескоков атомов в монокристалле в двух проекциях при температурах 550 и 750 К.

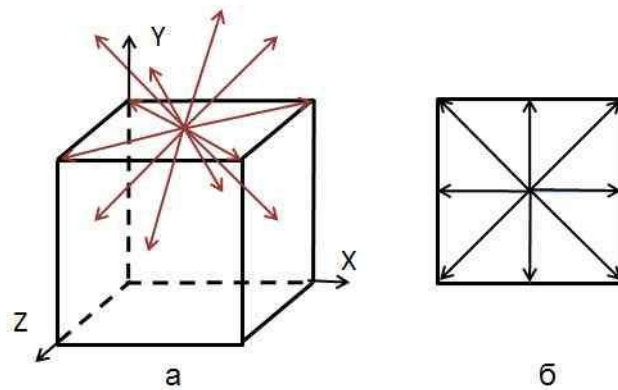


Рис. 5.2.2 Направления перескоков атомов при вакансионном механизме диффузии (а) и их проекция на плоскость куба (б).

Небольшие отклонения от точных значений этих направлений связаны с тепловым движением атомов. Повышение температуры не изменяет направления перескоков атомов в идеальном кристалле, т.е. механизм диффузии в идеальном кристалле во всем интервале температур остается вакансионным.

5.2.1 Направления перескоков атомов в границах зерен общего типа

На рисунках 5.2.3-5.2.5 изображены диаграммы перескоков в границах общего типа при различных температурах. Для всех границ общего типа характерно неравномерное распределение направлений перескоков атомов при низких температурах (450 К и 550 К). Особенно это проявляется для ГЗ с осью разориентации $[111]$. Другой характерной особенностью является явно выраженная анизотропия перескоков для малоугловых границ как при низких, так и при высоких температурах. Характерно также то, что анизотропия перескоков атомов в границах с углом разориентации $\Theta = 50^\circ$ более четко выражена, чем границ с углом разориентации $\Theta = 30^\circ$. Этот факт можно объяснить следующим образом: малоугловые границы можно рассматривать как стенку краевых дислокаций, разделенных между собой участками квазиидеального кристалла. Перескоки на этих участках носят четкий кристаллографический характер. Перескоки в ядрах дислокаций вносят хаотическую составляющую. С увеличением температуры кристалличность структуры ГЗ меняется в сторону хаотической составляющей.

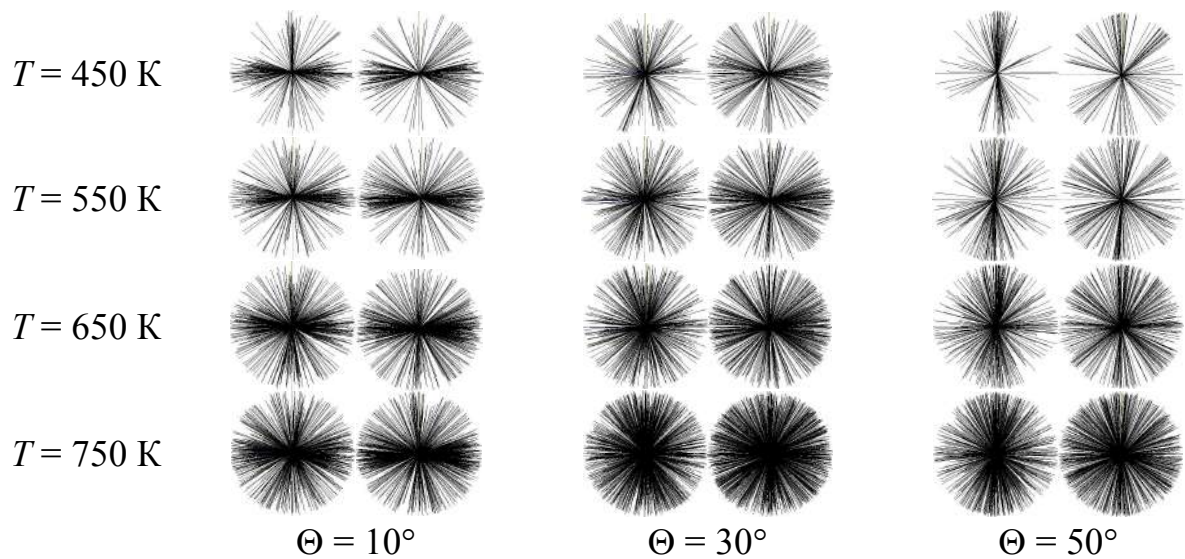


Рис. 5.2.3 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ общего типа [100]

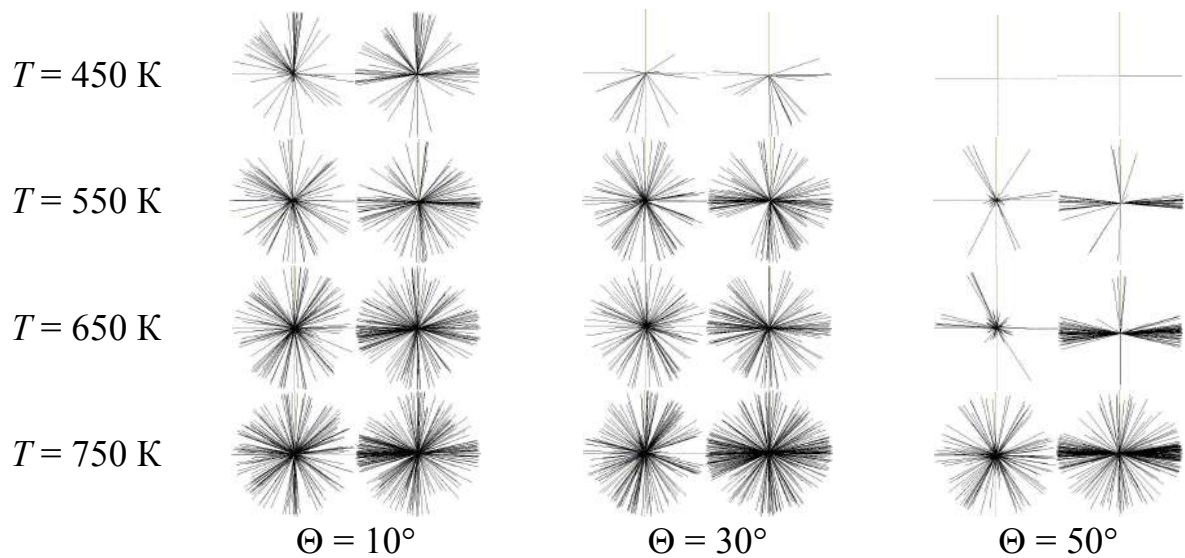


Рис. 5.2.4 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ общего типа [110]

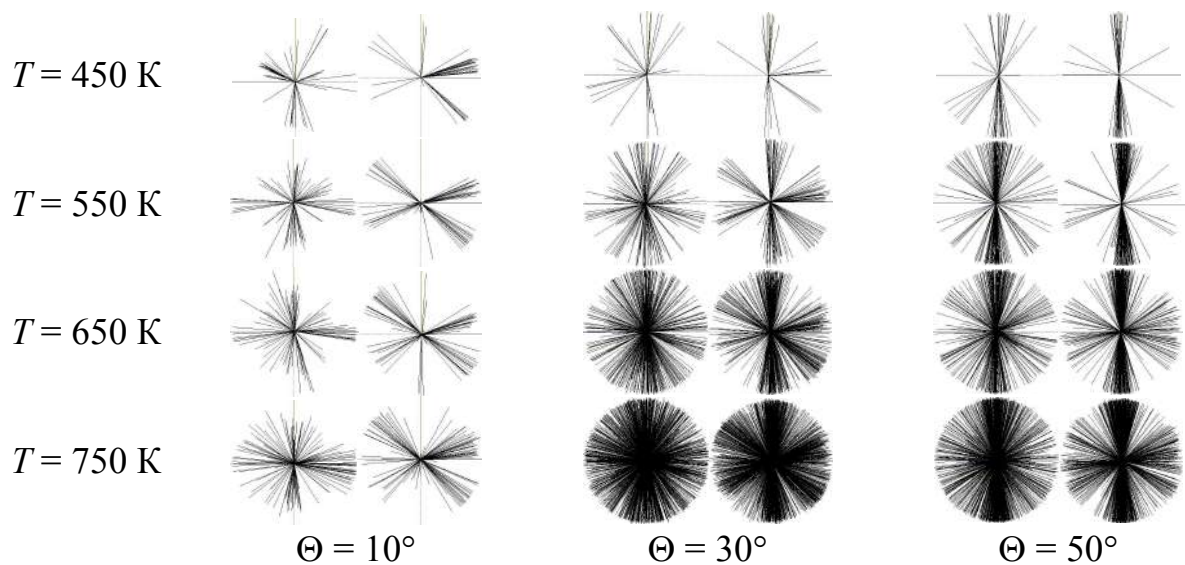


Рис. 5.2.5 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ общего типа [111]

С увеличением угла разориентации ядра дислокаций сливаются, образуя сплошной зернограничный слой. Размер структурных элементов этих границ составляет 3-4 параметра решетки (рис. 3.2.1). Поэтому хаотическая компонента с увеличением температуры проявляется быстрее по сравнению с малоугловыми границами. Ярко выраженная анизотропия перескоков в границах $\Theta = 50^\circ$ так же объясняется строением их структурных элементов, которые содержат порядка десяти атомов. Эти элементы плотно прилегают друг к другу, образуя своеобразную кристаллическую прослойку. Кристаллогеометрия этой прослойки, конечно, отличается от идеального кристалла, однако менее хаотична, чем у границ с углами разориентации $\Theta = 30^\circ$.

5.2.2 Направления перескоков атомов в границах зерен специального типа

На рисунках 5.2.6-5.2.8 изображены диаграммы перескоков в границах специального типа при различных температурах. Для большинства спецграниц при всех температурах наблюдается анизотропный характер перескока атомов. Это объясняется строгой упорядоченностью структуры специальных ГЗ. Наиболее анизотропный характер перескоков наблюдается для границ $\Sigma 5(012)$, $\Sigma 11(113)$ и $\Sigma 3(112)$. С увеличением температуры во всех границах растет хаотическая составляющая перескоков, связанная с подвижностью атомов. В целом можно заметить, что наличие хаотической составляющей проявляется в большей степени при увеличении обратной плотности совпадающих узлов Σ .

Особое место в ряду специальных ГЗ занимает граница $\Sigma 5(013)$ с осью разориентации $[100]$. Для данной границы с увеличением температуры хаотическая составляющая проявляется гораздо более явно, чем у других специальных ГЗ. Уже при температуре 550 К практически отсутствуют выделенные направления перескоков. А при температурах 650 К и 750 К перескоки носят явный анизотропный характер.

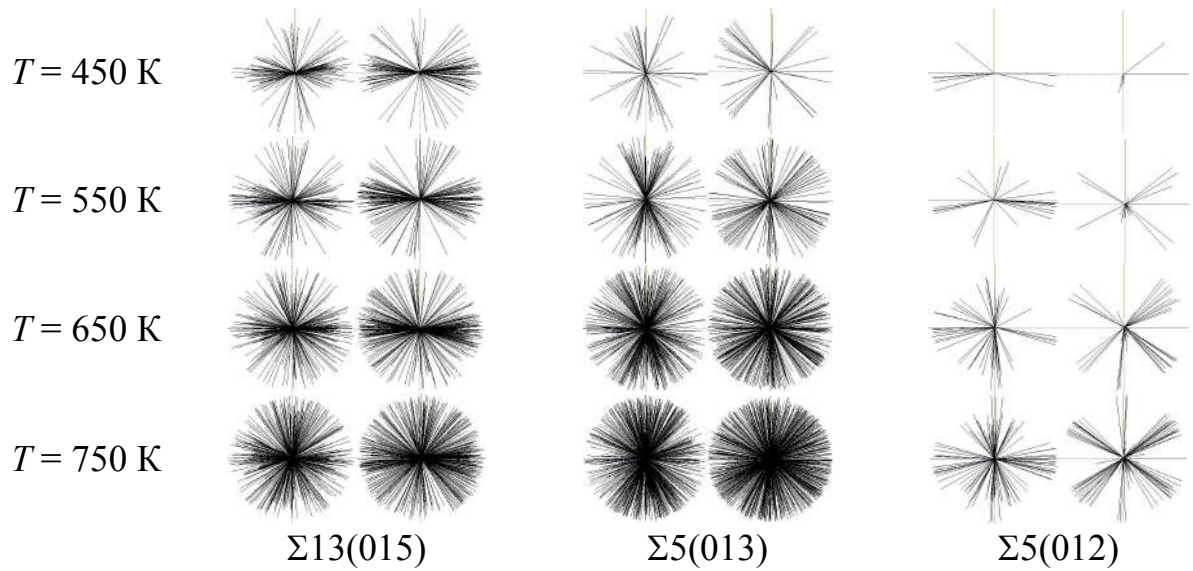


Рис. 5.2.6 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ специального типа [100]

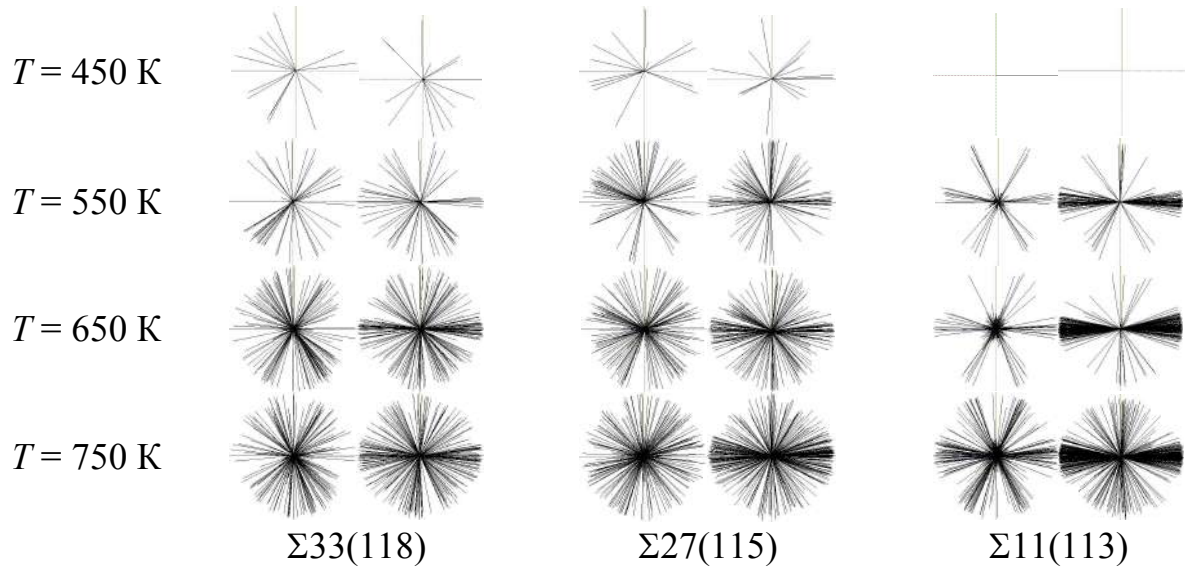


Рис. 5.2.7 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ специального типа [110]

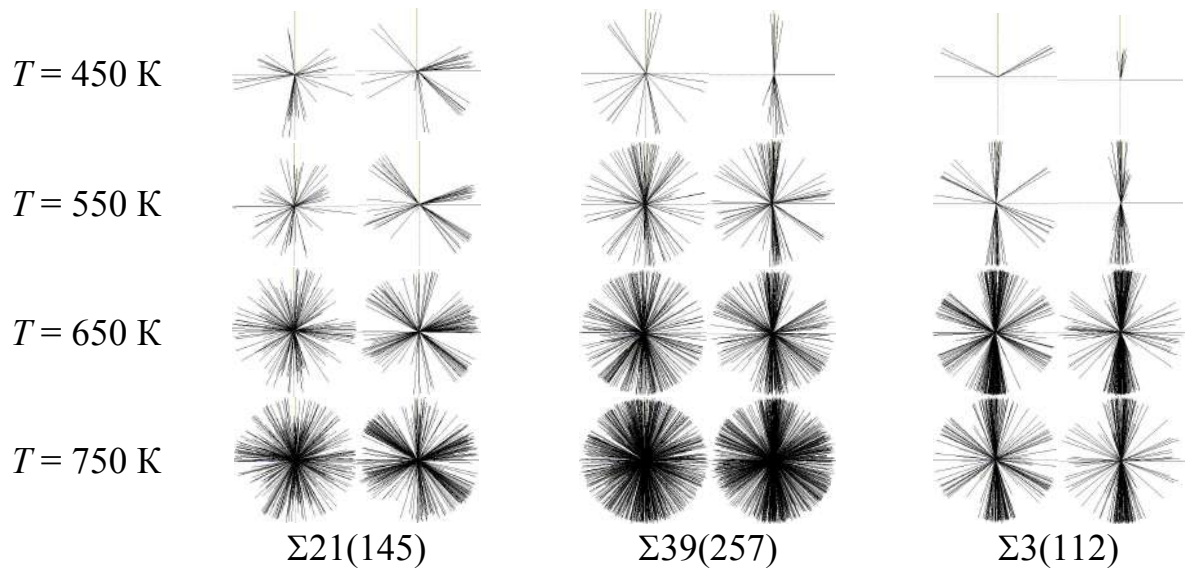


Рис. 5.2.8 Диаграммы перескоков атомов в ГЗ специального типа [111]

5.3 Траектории движения атомов при самодиффузии

В процессе самодиффузии по вакансионному механизму происходит последовательное перемещение атомов на одно межатомное расстояние. Вакансия же, вызывающая данную серию перескоков, может перемещаться на большие расстояния. Фактически процесс самодиффузии представляет собой случайные блуждания вакансий. Представляет интерес проследить за движением вакансий в кристалле, содержащем ГЗ и выявить область предпочтительного перемещения атомов.

Следует отметить, что в области ГЗ вакансии чаще всего находятся в распределенном состоянии [292, 336], и говорить о движении вакансии в том же смысле, как и в идеальном кристалле нельзя. В условиях существования избыточного объема на ГЗ образование вакансии может происходить в любых точках дефекта, в том числе и не совпадающих с узлами сопрягающихся решеток. Избыточный объем такой вакансии не обязательно равен объему вакансии в идеальном кристалле, причем он может отклоняться как в большую, так и в меньшую сторону. Можно ожидать, что те области ГЗ, которые имеют больший локальный избыточный объем, будут областями преимущественного (облегченного) движения атомов.

Исходя из выявленной структуры ГЗ, можно предположить три основных механизма зернограничной самодиффузии: вакансионный, трубочный и миграция атомов по распределенным (зернограничным) вакансиям.

При *вакансионном механизме* атомы мигрируют по местам локализованных вакансий в структурной единице. Направления перескоков отражают атомную конфигурацию структурных единиц. Данный механизм реализуется в ГЗ с низким значением избыточного объема и достаточно однородным по распределению [11].

Трубочный механизм осуществляется по тем ГЗ, в которых имеются каналы с повышенным, по сравнению со средним значением, локальным избыточным объемом [337]. Образование зернограничных вакансий в таких каналах более вероятно, чем в других областях структурной единицы. Трубочный

механизм может быть идентифицирован по преимущественной ориентации скачков атомов вдоль оси наклона ГЗ.

Миграция атомов по зернограничным вакансиям носит кооперативный характер, т.е. одновременно смещаются несколько атомов [336, 338]. Образование зернограничной вакансии может происходить в любой области структурной единицы, поэтому направления перескоков по распределенным вакансиям имеют хаотический характер. Подобный механизм является характерным для аморфных металлов. Признаком самодиффузии по механизму распределенных вакансий является отсутствие выделенных направлений перескоков.

Перескоки атомов из одного положения в другое в настоящей работе представлялись как отрезки, соединяющие начальное и конечное положение атома. Совокупность всех перескоков за определенный интервал времени при определенной температуре создавали трехмерную картину траекторий движения атомов, которая проецировалась на плоскость, перпендикулярную к оси разориентации ГЗ и на плоскость границы.

5.3.1 Траектории движения атомов вблизи границ зерен общего типа

На рис. 5.3.1-5.3.3 представлены картины перескоков атомов в ГЗ общего типа, спроецированных на две плоскости: перпендикулярную оси разориентации (левый рисунок) и на плоскость ГЗ (правый рисунок). Для удобства представления и сравнения результатов направление вдоль границы зерна сделано вертикальным. Из рисунков видно, что диффузия атомов всех малоугловых границ ($\Theta = 10^\circ$) проходит по трубочному механизму при всех температурах. Наиболее четко это проявляется на границе с осью разориентации [100], что объясняется видом краевых дислокаций, из которых состоит граница. Для большеугловой границы $\Theta = 30^\circ$ с осью разориентации [100] так же наблюдается трубочная диффузия, но ее каналы располагаются близко друг к другу, поэтому с увеличением температуры все больше атомов перескакивают из одного канала в другой. Кроме того, ширина зернограничного слоя, в котором происходит диффузионное движение, увеличивается.

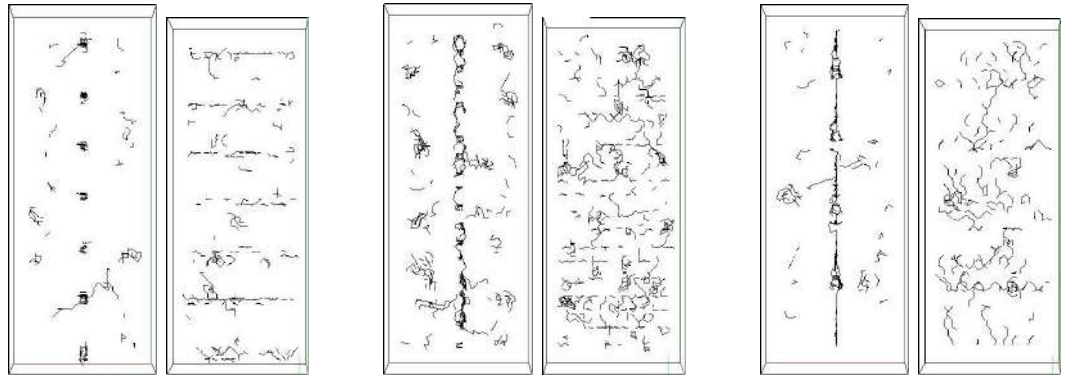
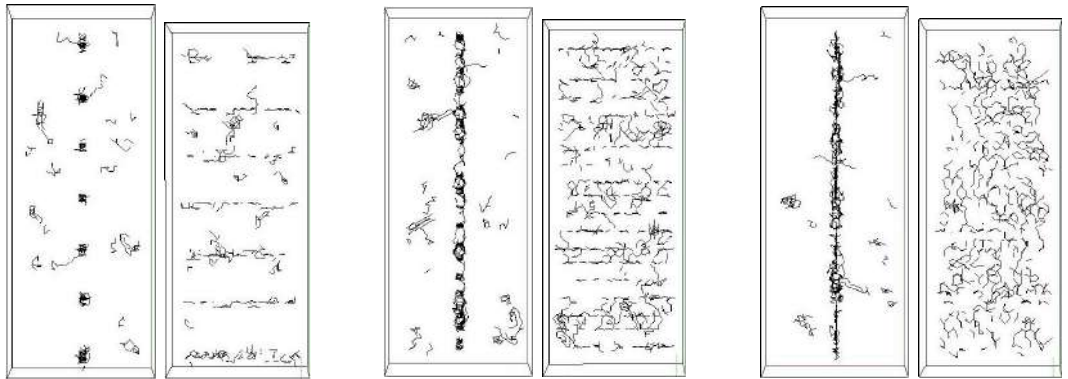
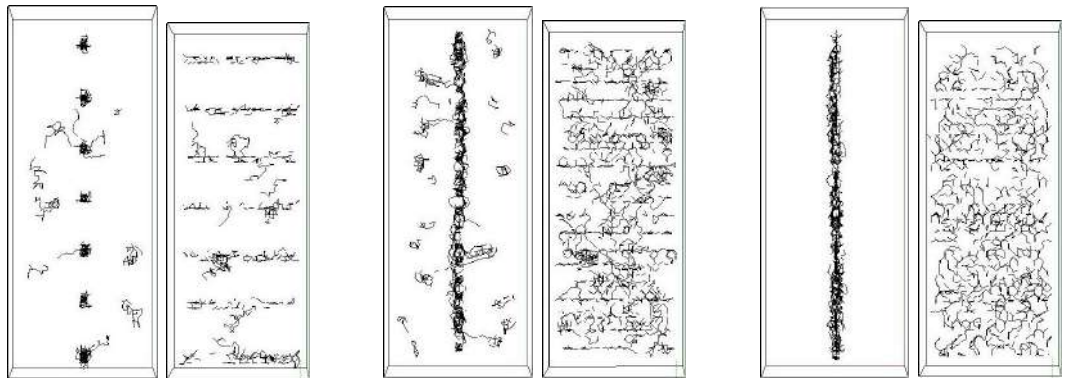
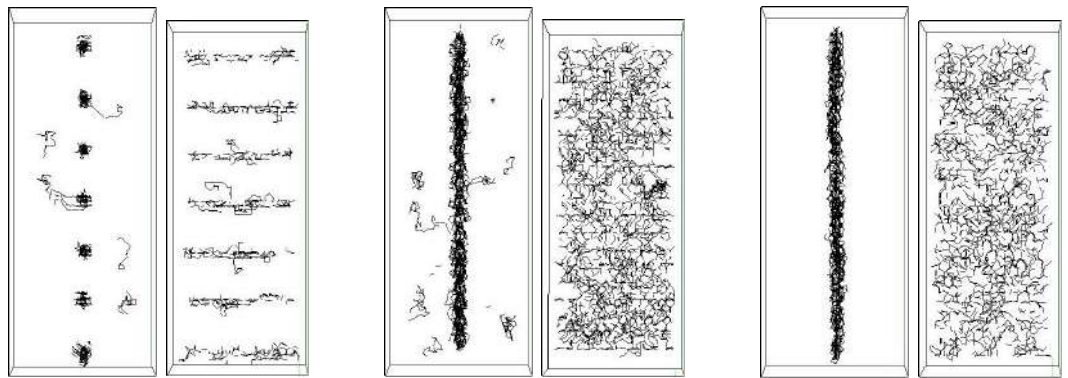
$T = 450 \text{ K}$  $T = 550 \text{ K}$  $T = 650 \text{ K}$  $T = 750 \text{ K}$  $\Theta = 10^\circ$ $\Theta = 30^\circ$ $\Theta = 50^\circ$

Рис. 5.3.1 Самодиффузия атомов по ГЗ общего типа [100]

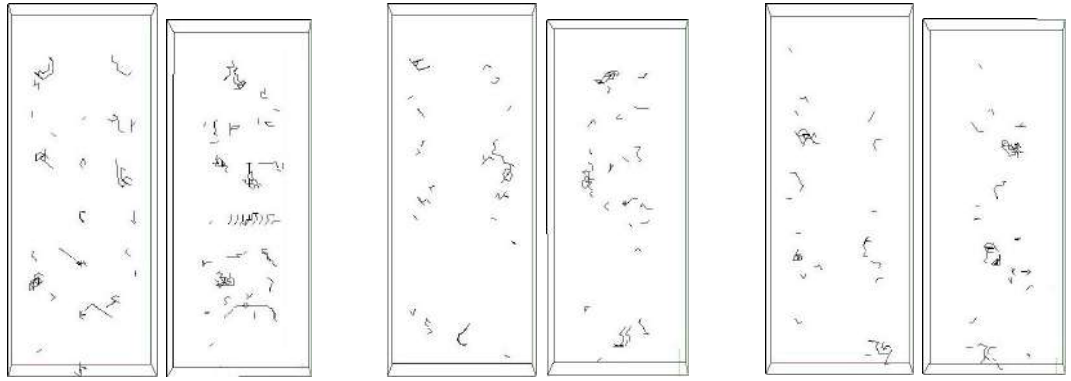
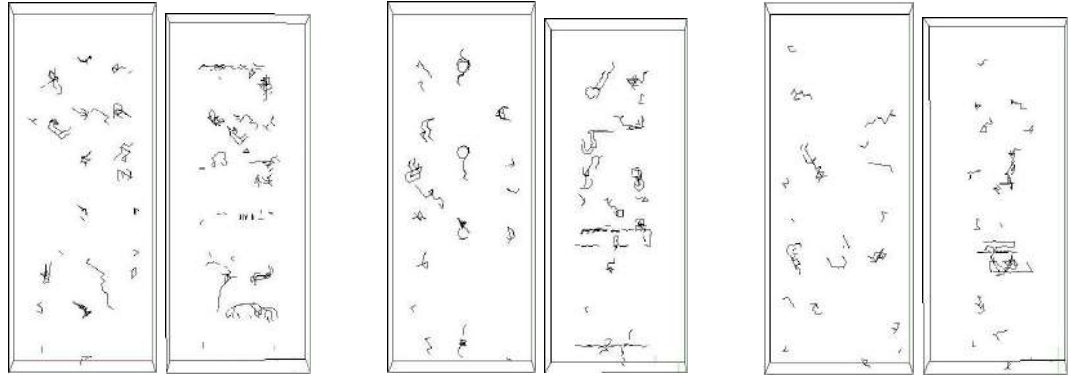
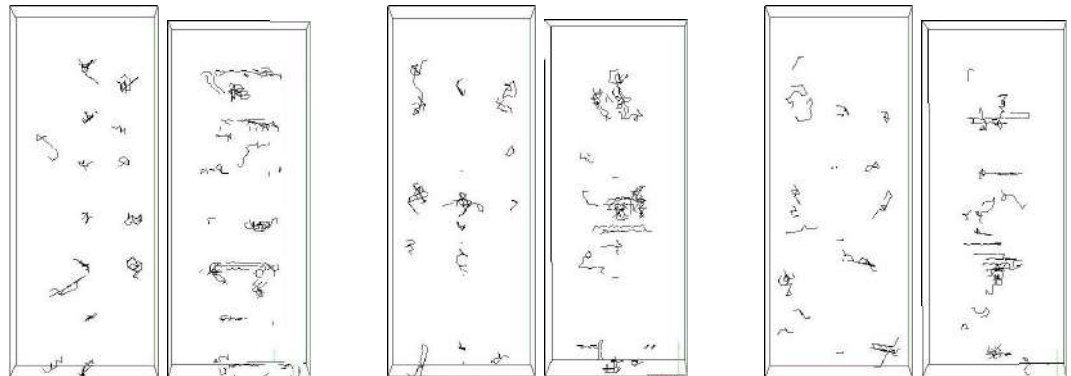
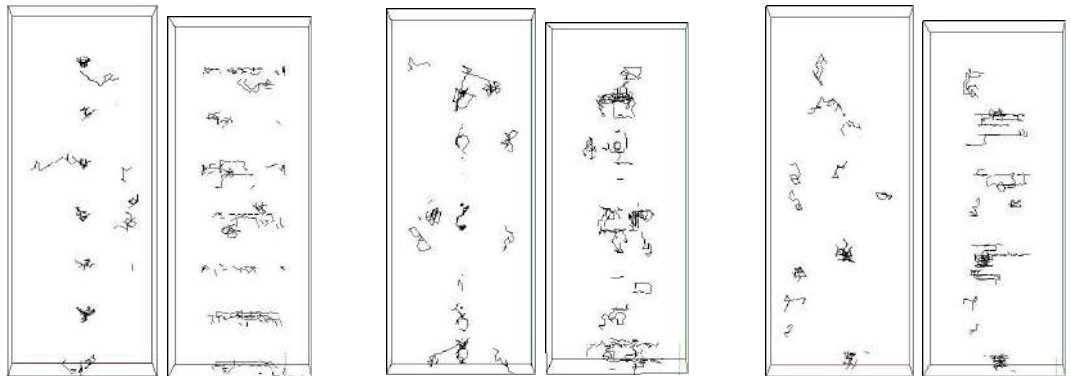
$T = 450 \text{ K}$

 $T = 550 \text{ K}$

 $T = 650 \text{ K}$

 $T = 750 \text{ K}$

 $\Theta = 10^\circ$
 $\Theta = 30^\circ$
 $\Theta = 50^\circ$

Рис. 5.3.2 Самодиффузия атомов по ГЗ общего типа [110]

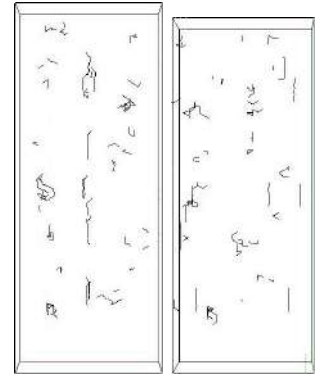
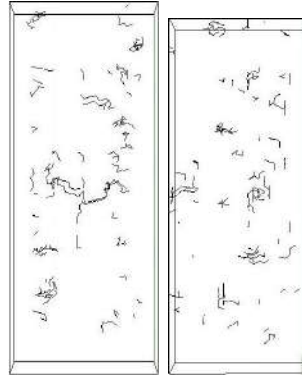
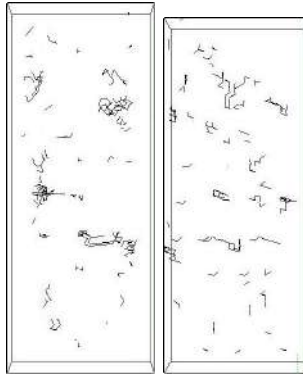
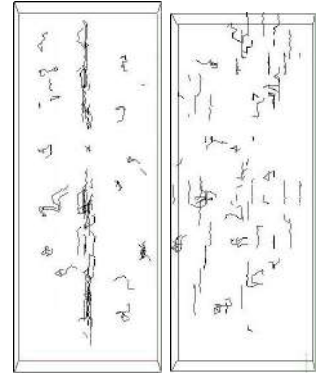
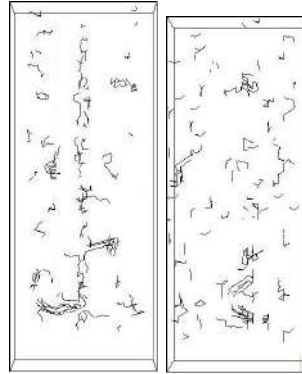
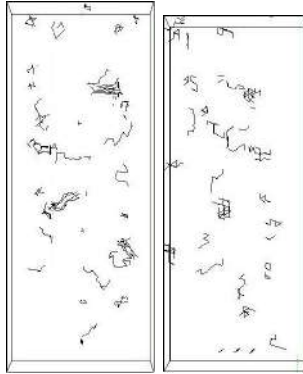
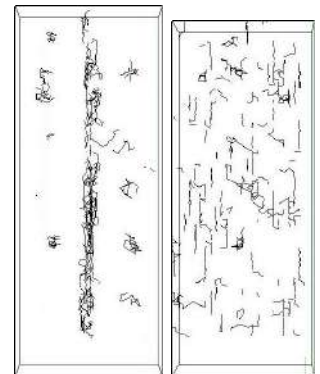
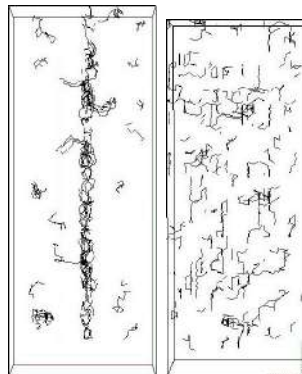
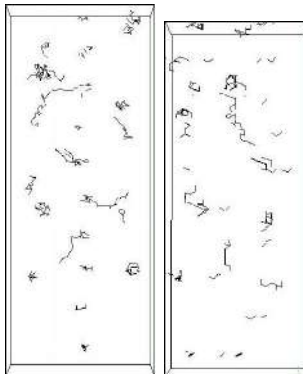
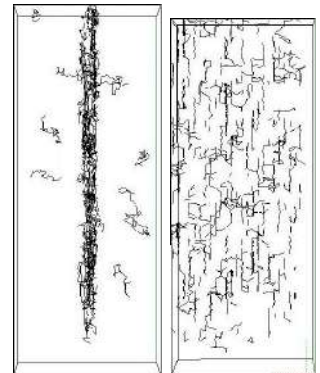
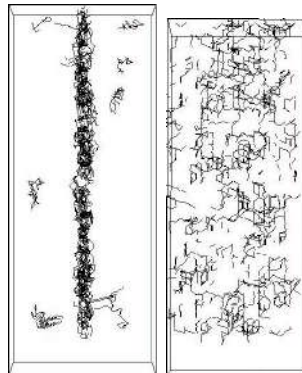
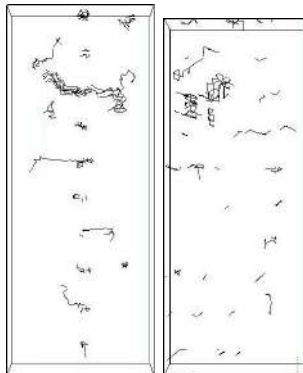
$T = 450 \text{ K}$  $T = 550 \text{ K}$  $T = 650 \text{ K}$  $T = 750 \text{ K}$  $\Theta = 10^\circ$ $\Theta = 30^\circ$ $\Theta = 50^\circ$

Рис. 5.3.3 Самодиффузия атомов по ГЗ общего типа [111]

В большеугловой границе $\Theta = 50^\circ$ с осью разориентации [100] перескоки атомов лежат в плоскости ГЗ и носят явно вакансионный характер. С увеличением температуры возрастает составляющая, перпендикулярная границе, диффузионный слой увеличивается как за счет аморфизации границы, так и за счет внутризеренных вакансий, которые полностью исчезают при температуре 750 К. Диффузия в большеугловых ГЗ типа [110] характерна не только малым количеством перескоков, но и тем, что при самой низкой температуре скачки атомов в плоскости ГЗ вовсе отсутствуют. При увеличении температуры все больше проявляется корпоративный характер движения атомов. Это хорошо видно, поскольку цепочки перескоков возникают в локальных областях ГЗ. Преимущественно эти цепочки выстраиваются вдоль оси разориентации. Картины перескоков в большеугловой границе $\Theta = 30^\circ$ с осью разориентации [111] при малых температурах дают право утверждать, что диффузия тут идет по вакансионному механизму. С увеличением температуры ширина диффузионной зоны растет, а движение атомов становится хаотическим. Для ГЗ $\Theta = 50^\circ$ явно прослеживается корпоративный механизм движения атомов, цепочки скачков лежат в плоскости ГЗ перпендикулярно оси разориентации.

5.3.2 Траектории движения атомов вблизи границ зерен специального типа

На рис. 5.3.4-5.3.6 представлены картины перескоков атомов в ГЗ специального типа. Специальные ГЗ $\Sigma_{13}(015)$, $\Sigma_{33}(118)$ и $\Sigma_{21}(145)$ имеют наибольший период повторяемости среди исследованных специальных ГЗ. Их углы разориентации ($20\div 22^\circ$) таковы, что границы находятся в области перехода от малоугловых к большеугловым границам. Структурные единицы имеют чередующиеся области сжатия и растяжения, которые можно рассматривать как результат присутствия зернограницных дислокаций. Однако ядра дислокаций лежат довольно близко, порядка $5\div 6$ параметров решетки. Вследствие этого при малых температурах на данных границах наблюдается трубочная диффузия, а при больших температурах явно видны перескоки атомов вдоль границы.

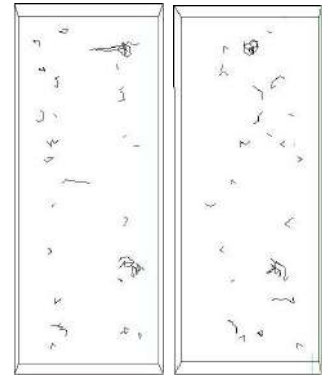
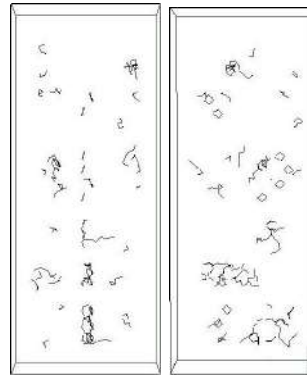
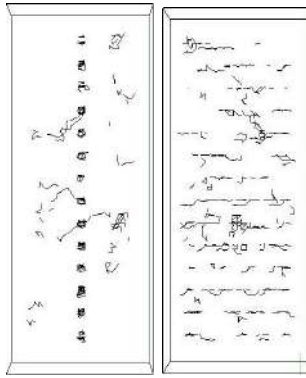
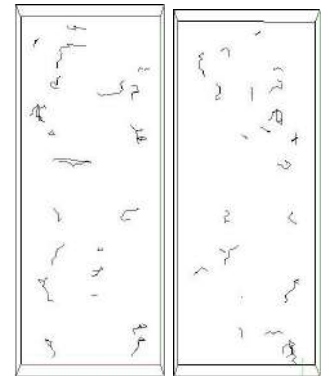
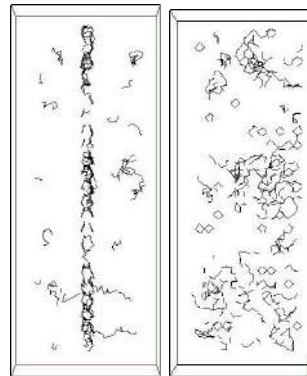
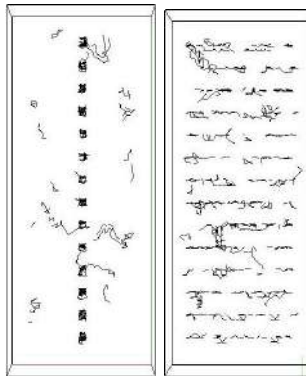
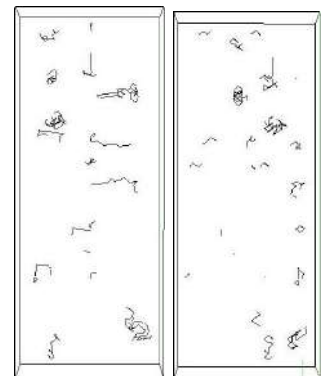
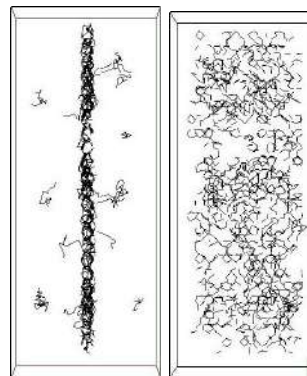
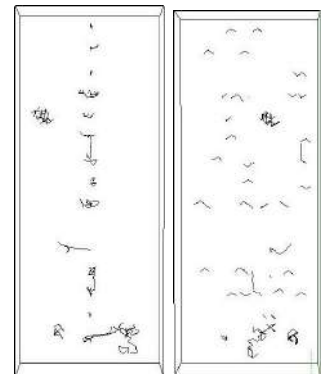
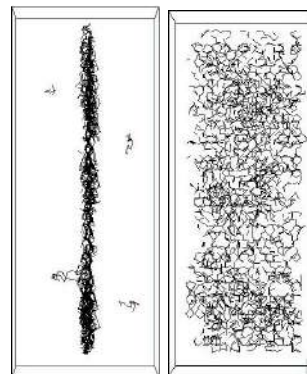
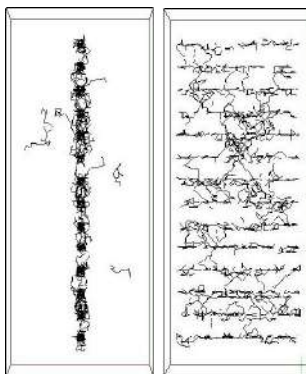
$T = 450 \text{ K}$  $T = 550 \text{ K}$  $T = 650 \text{ K}$  $T = 750 \text{ K}$  $\Sigma 13(015)$ $\Sigma 5(013)$ $\Sigma 5(012)$

Рис. 5.3.4 Самодиффузия атомов по ГЗ специального типа [100]

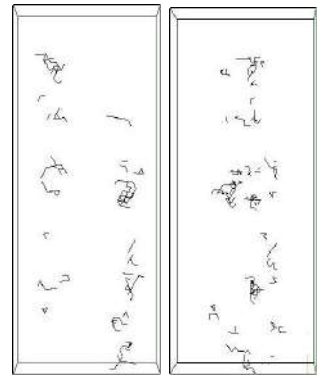
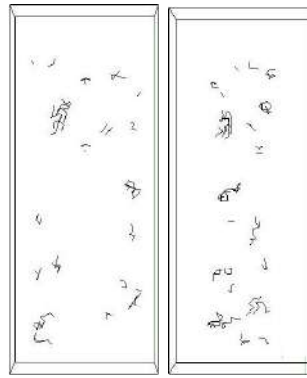
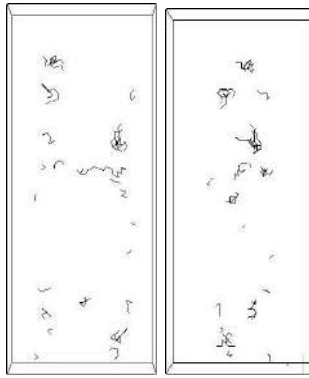
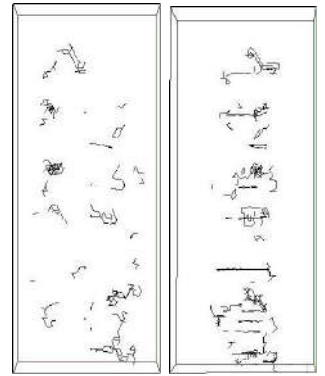
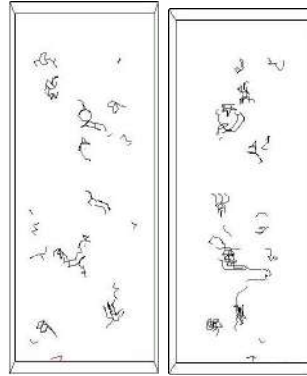
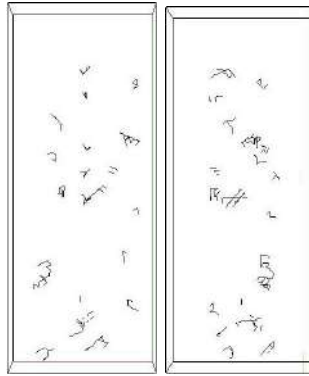
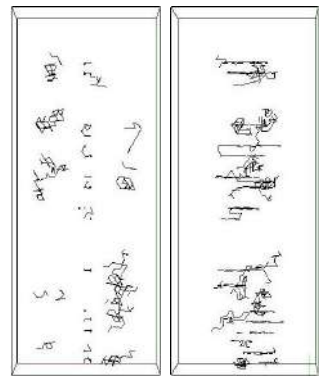
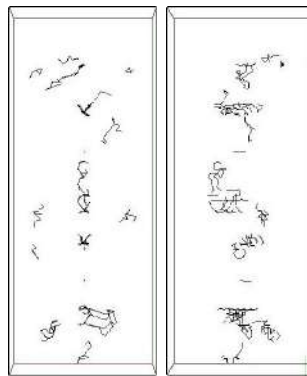
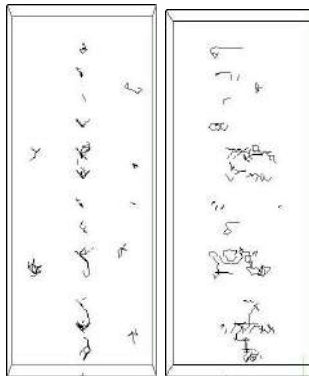
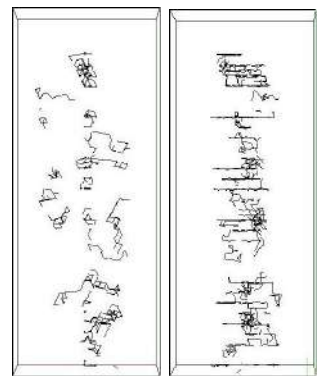
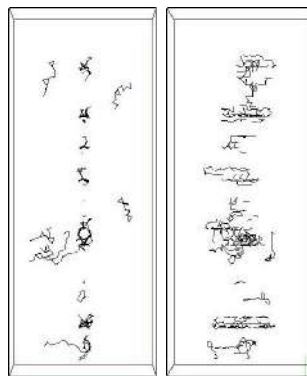
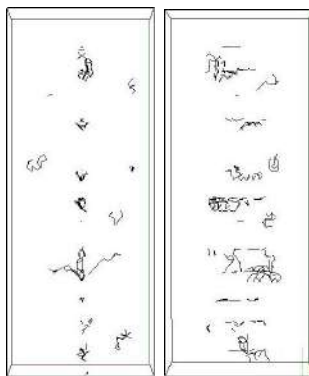
$T = 450 \text{ K}$  $T = 550 \text{ K}$  $T = 650 \text{ K}$  $T = 750 \text{ K}$  $\Sigma 33(118)$ $\Sigma 27(115)$ $\Sigma 11(113)$

Рис. 5.3.5 Самодиффузия атомов по ГЗ специального типа [110]

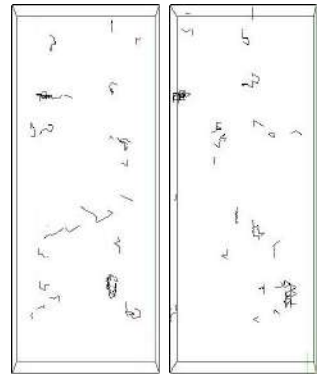
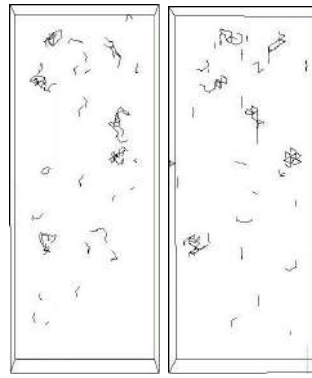
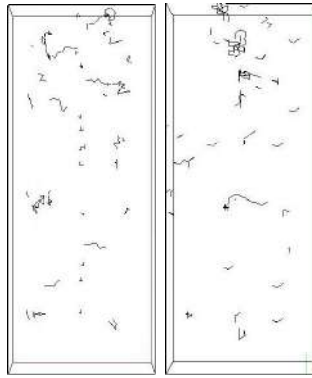
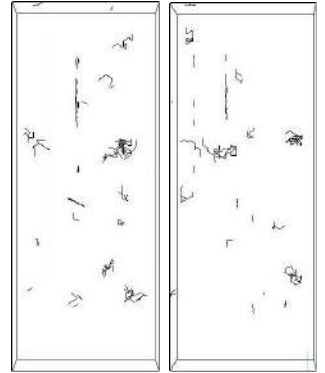
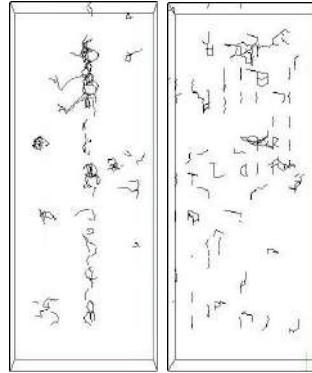
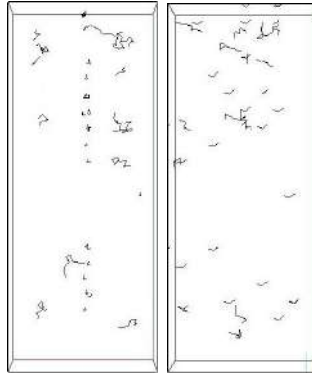
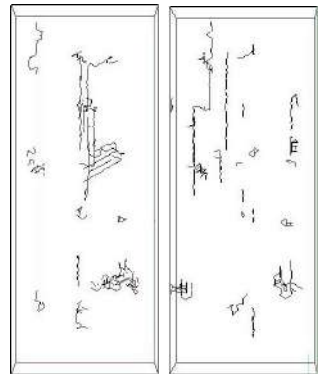
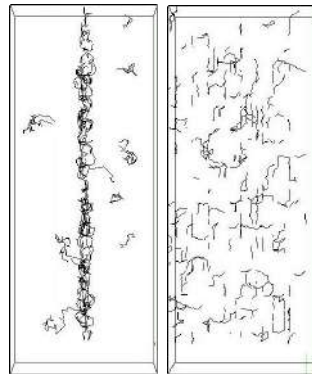
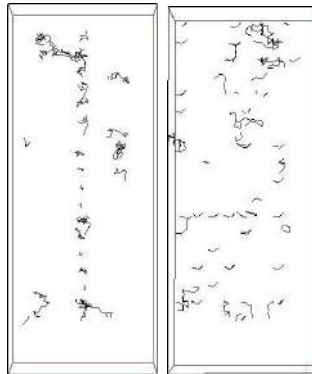
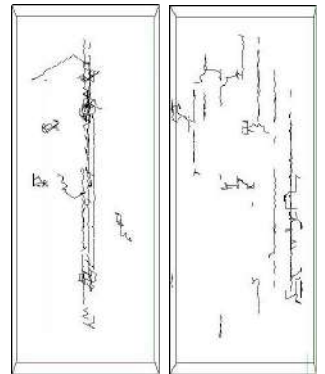
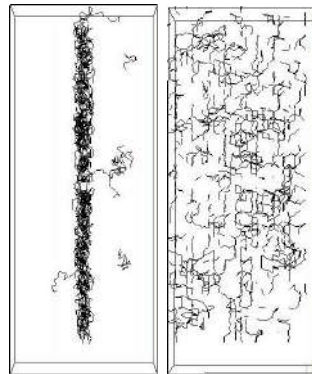
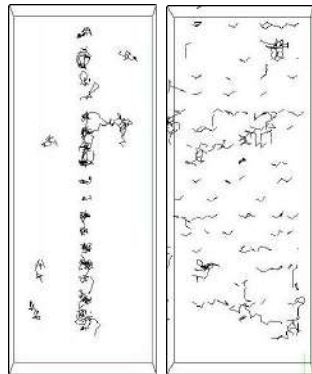
$T = 450 \text{ K}$  $T = 550 \text{ K}$  $T = 650 \text{ K}$  $T = 750 \text{ K}$  $\Sigma 21(145)$ $\Sigma 39(257)$ $\Sigma 3(112)$

Рис. 5.3.6 Самодиффузия атомов по ГЗ специального типа [111]

Траектории движения атомов по специальным ГЗ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 39(257)$ тоже имеют схожий характер. Их структурные элементы достаточно малы, да и упаковка атомов в них почти равномерная. При низких температурах движение атомов не имеет преимущественного направления перескока. Скачки происходят как в плоскости ГЗ, так и под углами к ней. Диффузионная ширина ГЗ совпадает с шириной структурной единицы. При высоких температурах диффузионная ширина практически не увеличивается. Можно выделить два вида перескоков: один привязан к структурным единицам, в результате чего прорисовывается зигзагообразная линия в плоскости ГЗ; второй – представляет собой хаотическую компоненту самодиффузии. Граница $\Sigma 27(115)$, обладающая структурными элементами, схожими с ГЗ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 39(257)$, несколько иначе проявляет диффузионное движение атомов. При малых температурах самодиффузия по границе практически отсутствует. С увеличением температуры перескоки возникают в локальных областях ГЗ, которые, видимо, появляются с приходом в границу решеточных вакансий.

Наиболее правильную структуру из всех моделированных границ имеет $\Sigma 11(113)$. При проведении вакансионной релаксации в ее структуре не добавляются ни атомы, ни вакансии. Поэтому естественно предположить, что и диффузия осуществляется по вакансионному механизму. Однако диффузия в этой границе носит характер корпоративного смещения атомов вдоль оси разориентации. А вот для $\Sigma 5(012)$, в структурный элемент которой была внесена всего одна распределенная вакансия, при низких температурах осуществляется именно такой характер диффузионного движения. Число скачков в области ГЗ сопоставимо с числом скачков в идеальной части кристалла. С повышением температуры перескоки атомов в толще зерна практически исчезают, и диффузия идет только по границе. Граница $\Sigma 3(112)$ имеет самый большой угол разориентации из всех рассмотренных специальных ГЗ. Ее структура имеет вид дефекта упаковки атомных плоскостей. Вследствие этого движение атомов носит корпоративный характер, а направление цепочек атомных перескоков лежит в плоскости границы и перпендикулярно оси разориентации.

Диффузионная ширина ГЗ является важным параметром, необходимым для экспериментального определения коэффициентов зернограничной самодиффузии. Проведенный анализ показал, что диффузионная ширина не совпадает с геометрическими размерами границы, кроме того, она не является константой, а изменяется с температурой. Величина изменения зависит от конкретной ГЗ. В табл. 5.3.1 приведены максимальные значения диффузионной ширины в сравнении с геометрической и энергетической шириной границы.

Табл. 5.3.1 Значения геометрической, энергетической и диффузионной ширины границы

Ось	ГЗ общего типа				ГЗ специального типа			
	$\Theta, ^\circ$	геом.	энерг.	дифф.	Σ	геом.	энерг.	дифф.
100	10	14,75	14,58	9,75	5	12,50	14,18	9,25
	30	12,03	11,34	10,50	5	15,77	6,48	10,00
	50	10,79	12,15	10,50	13	13,86	14,58	9,50
110	10	12,10	14,58	9,25	11	5,16	7,29	11,25
	30	10,80	13,77	6,00	27	5,36	15,39	7,25
	50	13,59	14,58	9,75	33	6,39	15,39	6,00
111	10	23,86	13,77	5,75	3	19,82	4,05	7,50
	30	15,87	12,15	12,00	21	17,85	12,96	7,00
	50	21,99	12,96	12,50	39	12,72	12,96	10,00

Из таблицы видно, что диффузионная ширина границы в целом меньше как геометрической, так и энергетической ширины. Данное обстоятельство, очевидно, связано с тем, что деформационная нагрузка на атомы резко уменьшается с удалением от плоскости границы, а, следовательно, быстро возрастает энергия активации диффузии.

5.4 Температурные зависимости и коэффициенты зернограничной самодиффузии

Границы зерен в твердых телах представляют собой пути ускоренной диффузии. Скорость диффузии по ГЗ на три и даже четыре порядка может быть выше, чем внутри зерна [339]. Высокая скорость зернограничной диффузии связана с особенностями атомного строения ГЗ и, прежде всего, с наличием свободного объема. При этом надо учитывать, что свободный объем является интегральной характеристикой, усредненной по всей области ГЗ, тогда как в

локальной атомной структуре ГЗ имеются области сжатия и растяжения [340]. Неоднородность зернограничного слоя приводит к тому, что диффузия может идти преимущественно по некоторым каналам, а не по всему объему ГЗ.

В идеальных кристаллах механизмы диффузии достаточно хорошо изучены. Наиболее распространенные механизмы диффузии для атомов замещения предполагают перескок на одно межатомное расстояние. В идеальных кристаллах диффузия идет преимущественно по вакансионному механизму. Другие механизмы также присутствуют, но их вклад значительно меньше из-за высокой энергии активации. Например, расчеты показали, что энергия активации по кольцевому механизму в 1,5 раза выше, чем по вакансионному. Непосредственный обмен местами и диффузия по междоузлиям требует энергии в 3-4 раза больше [339]. Вакансионный, обмен местами, циклический – при данных механизмах перескок атома происходит на одно межатомное расстояние, равное радиусу первой координационной сферы для ГЦК кристаллов $r_1 = a\sqrt{2} / 2$.

При диффузии по дефектам (дислокации, границы зерен) расстояние перескока близко к r_1 , т.к. структура дефекта, по крайней мере, сохраняет ближний порядок. Межатомные расстояния в области дефекта могут уменьшаться или увеличиваться на несколько процентов, что не превышает обычные значения погрешности при экспериментальных определениях коэффициента диффузии. Таким образом, предположение о длине единичного перескока, равного r_1 , является допустимым при исследовании механизмов диффузии в аморфных областях, в областях с избыточным и стесненным свободным объемом, при трубочной диффузии по дислокациям. Однако энергия активации многих механизмов в области дефекта может существенно понижаться. Например, трубочная диффузия вдоль ядра краевой дислокации – это тот же механизм, что и перемещение атомов по зернограничным вакансиям по области с увеличенным межатомным расстоянием. Данный механизм имеет энергию активации ниже, чем вакансионный механизм в идеальном кристалле.

Траектории движения атомов по ГЗ не дают достаточно полного представления о механизмах самодиффузии. Необходимо дополнительно

провести сопоставление с такими характеристиками самодиффузии как энергия активации движения атомов по ГЗ и коэффициентом диффузии. Параметры самодиффузии находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу.

Для исследованных процессов диффузии по ГЗ важной является атомная структура тех областей, по которым происходит движение атомов [341, 342]. Каждый атом непрерывно колеблется относительно своего положения равновесия, амплитуда колебаний возрастает при увеличении температуры. В соответствии с критерием Линдемана максимальная амплитуда колебаний при температуре плавления равна $0,2a$ [343]. Процесс диффузии требует перехода атома в соседнее положение. Детальное изучение процесса перемещения атомов показывает, что для каждого перескока атомов в ближайшее соседнее положение необходимы значительные флуктуации энергии и синхронизация движения соседних атомов [344].

Объем области ГЗ, в котором мы учитывали перескок атомов, представляет собой слой толщиной $2a$ (a – параметр решетки), в центре которого находится плоскость границы. Для того чтобы найти связь между перескоками атомов и коэффициентом диффузии рассмотрим две соседние атомные плоскости, находящиеся друг от друга на расстоянии α (рис. 5.4.1) [344]. Через единичную площадку, параллельную плоскостям и находящуюся между ними, атомы совершают скачки длиной α перпендикулярно ей. Зависимость концентрации примесного элемента от координаты создает неоднородное распределение примеси. Пусть в этой области кристалла существует градиент концентрации, направленный от плоскости 2 к плоскости 1. Если концентрации растворенного элемента C_1 и C_2 по разные стороны этой площадки, то число атомов растворенного элемента на единицу площади соответственно равно $n_1 = \alpha \cdot C_1$ и $n_2 = \alpha \cdot C_2$

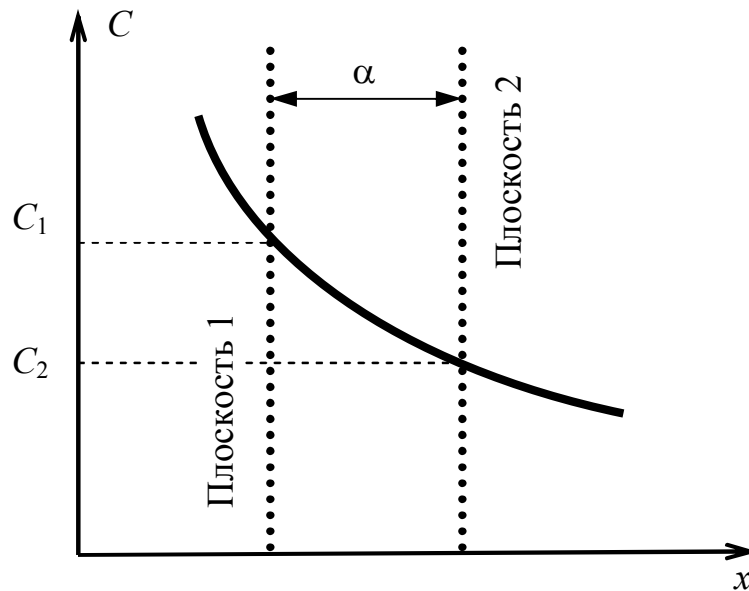


Рис. 5.4.1 Схема, поясняющая вывод соотношения, связывающего коэффициент самодиффузии D с числом скачков Γ

Число атомов, совершивших перескок из одной плоскости в другую за промежуток времени Δt , равно $n_1\Gamma\Delta t/6$, а в обратном направлении $n_2\Gamma\Delta t/6$. Здесь множитель $1/6$ означает, что у каждого атома существует 6 равновероятных направлений перескока, символом « Γ » обозначена средняя частота перескоков, т.е. число перескоков в единицу времени.

Результирующее число атомов ΔN , пересекающих единичную площадку за время Δt , будет равно

$$\Delta N = \frac{1}{6}\Gamma(n_1 - n_2)\Delta t = \frac{1}{6}\alpha\Gamma(C_1 - C_2)\Delta t. \quad (5.4.1)$$

Учитывая, что $C_2 = C_1 + \alpha \frac{\partial C}{\partial x}$, получим выражение для диффузионного потока в виде

$$J = -\frac{1}{6}\Gamma\alpha^2 \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (5.4.2)$$

Сравнивая это уравнение с первым законом Фика $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, получим:

$$D = \frac{1}{6}\Gamma\alpha^2. \quad (5.4.3)$$

Уравнение (5.4.3) получено в самом общем виде и не предполагает никакого определенного механизма диффузии. Предполагается, что α для всех перескоков имеет одно и то же значение. Это допущение справедливо для всех кубических решеток [344], т.к. коэффициент диффузии в кубических решетках является изотропным. Этот подход может быть использован для определения коэффициента диффузии как в массиве зерна, так и в области дефекта. Исходя из этого, коэффициент самодиффузии D_{GB} находится по формуле:

$$D_{GB} = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{12} a^2 \Gamma, \quad (5.4.4)$$

Для вакансионного механизма $\alpha = r_1 = a\sqrt{2}/2$ длина перескока равна кратчайшему межатомному расстоянию r_1 – радиусу первой координационной сферы. Длина скачка для других механизмов диффузии считалась такой же. Температурная зависимость коэффициента диффузии D_{GB} выражается следующим уравнением:

$$D_{GB} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (5.4.5)$$

где T – абсолютная температура, Q – энергия активации, D_0 – константа, предэкспоненциальный множитель. Используя простые преобразования, уравнение (5.4.5) можно представить в виде:

$$\ln D_{GB} = \ln D_0 - \frac{Q}{R \cdot T}. \quad (5.4.6)$$

Такая линеализованная зависимость позволяет определить характеристики диффузии D_0 и Q . Предэкспоненциальный множитель D_0 определяется длиной скачков и частотой тепловых колебаний [11]. Для ГЦК решетки длину скачков при основных механизмах диффузии можно считать постоянной, в этом случае D_0 характеризует частотный фактор атомных колебаний. Энергия активации Q равна сумме энергии образования и миграции вакансии в случае вакансионного механизма диффузии. При других механизмах Q характеризует энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера одного атомного перескока.

По частоте перескоков при данной температуре определялись коэффициенты объемной самодиффузии D в монокристалле и зернограничной

D_{GB} в области ГЗ по формуле (5.4.4). Затем строилась зависимость (5.4.6) и определялись параметры D_0 и Q .

Температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной и объемной самодиффузии в алюминии, приведены на рис. 5.4.2: а, б, в – границы специального типа; г, д, е – границы общего типа. На всех зависимостях для сравнения изображена зависимость $\ln D_{GB}$ от температуры для монокристалла с равновесным количеством вакансий.

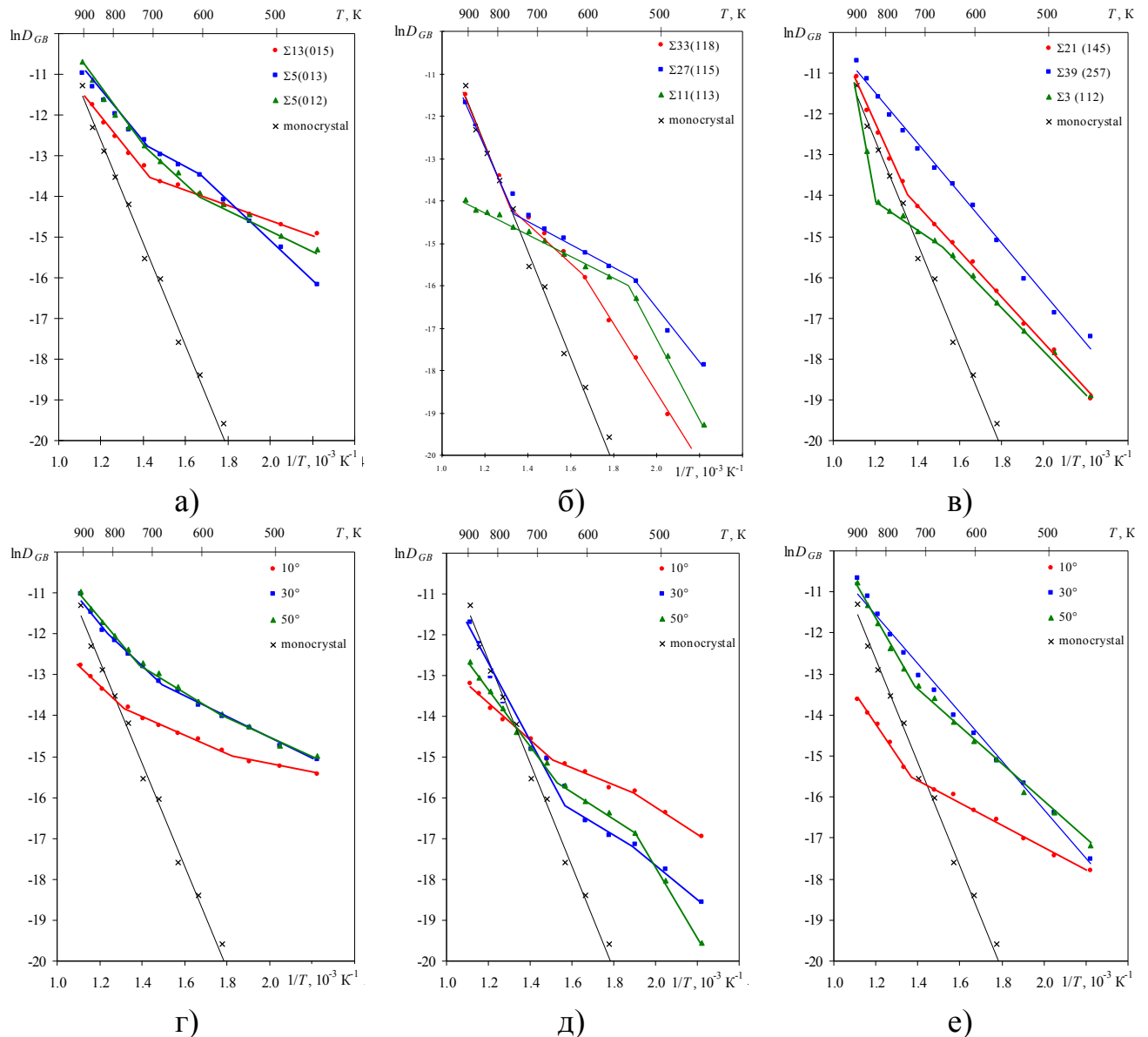


Рис. 5.4.2 Температурные зависимости $\ln D_{GB}$, рассчитанные для зернограничной самодиффузии по ГЗ специального (а, б, в) и общего (г, д, е) типа: а и г – ось разориентации $[100]$; б и д – ось разориентации $[110]$; в и е – ось разориентации $[111]$

Если энергия активации диффузии не изменяется с температурой, то зависимости должны иметь линейный характер. Как видно, графики, соответствующие зернограничной самодиффузии, имеют излом при некоторой определенной температуре. Различный наклон графиков можно интерпретировать как смену механизма зернограничной самодиффузии при нагреве. Из рисунка видно, что для границ общего типа с осью разориентации [100] графики имеют по два излома при некоторых значениях температуры причем наклон графиков с увеличением температуры, а для спецграниц $\Sigma 5$ (012) и $\Sigma 13$ (015) графики имеют по одному излому и их наклон также увеличивается. Исключение составляет граница $\Sigma 5$ (013) для которой наклон графика с ростом температуры сначала уменьшается, а затем снова растет. Таким же образом ведут себя границы общего типа и две из трех специальных границ с осью разориентации [110]. Граница $\Sigma 11$ (113) ведет себя по другому – график зависимости для нее имеет всего один излом, причем наклон уменьшается. Следует заметить, что данная граница имеет очень низкую энергию по сравнению с границами общего типа (рис. 3.3.9). Зависимости для границ общего типа с осью разориентации [111] по одному и два линейных участков. При изломе наклон графиков увеличивается. Такой же график имеет и граница $\Sigma 21$ (145). Специальная ГЗ $\Sigma 39$ (257) с углом разориентации $\Theta = 32,20^\circ$ как и граница $\Theta = 30^\circ$ имеет один линейный участок, график для ГЗ $\Sigma 3$ (112) похож на график границы $\Sigma 5$ (013).

Как уже было сказано выше, изменение наклонов можно интерпретировать как смену механизма зернограничной самодиффузии при нагреве. Увеличение наклона соответствует увеличению энергии активации диффузии. Данный факт широко известен в литературе. Уменьшение наклона графиков, в частности для ГЗ $\Sigma 5$ (013), также неоднократно обнаруживалось как в теоретических, так и в экспериментальных работах [345-349, 269]. В частности в работах [269, 349] проведено моделирование диффузии по ГЗ $\Sigma 5$ (013), состоящих из структурных элементов различного вида (с распределенной вакансией и без нее). При этом

наклоны аррениусовской зависимости оказались разные и пересекались при температуре около 850 К.

По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограничной самодиффузии. Значения параметров самодиффузии – предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации Q – приведены в табл. 5.4.1. Как видно из таблицы, энергия активации зернограничной диффузии в среднем в 2-3 раз меньше энергии активации монокристалла (104,61 кДж/моль). Минимальное значение энергии активации имеет малоугловая граница с осью разориентации [100] при низких температурах (10,15 кДж/моль), максимальное (240,27 кДж/моль) – специальная граница $\Sigma 3(112)$ при высоких температурах.

Табл. 5.4.1. Параметры зернограничной самодиффузии: энергия активации (кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель ($\text{см}^2/\text{с}$)

Температура, К	450	488	525	563	600	638	675	713	750	788	825	863	900
Ось разориентации [100]													
$\Theta = 10^\circ$	10,15; $1,55 \cdot 10^{-6}$			24,51; $1,81 \cdot 10^{-5}$						38,04; $4,44 \cdot 10^{-4}$			
$\Theta = 30^\circ$	27,33; $6,72 \cdot 10^{-5}$						40,48; $4,71 \cdot 10^{-4}$			72,54; 0,26			
$\Theta = 50^\circ$	21,85; $7,38 \cdot 10^{-5}$			32,28; $6,45 \cdot 10^{-4}$			57,68; $4,55 \cdot 10^{-2}$						
$\Sigma 13(015)$	20,53; $1,77 \cdot 10^{-5}$						53,08; $1,44 \cdot 10^{-3}$						
$\Sigma 5(013)$	51,64; $3,16 \cdot 10^{-3}$			37,61; $3,82 \cdot 10^{-4}$			51,54; $1,66 \cdot 10^{-2}$						
$\Sigma 5(012)$	29,06; $7,38 \cdot 10^{-5}$			51,16; $1,98 \cdot 10^{-3}$			57,68; $4,55 \cdot 10^{-2}$						
Ось разориентации [110]													
$\Theta = 10^\circ$	38,64; $1 \cdot 10^{-4}$		22,40; $5,9 \cdot 10^{-6}$				62,26; $1,21 \cdot 10^{-3}$						
$\Theta = 30^\circ$	49,54; $1,8 \cdot 10^{-4}$		27,66; $4 \cdot 10^{-6}$			75,43; $6,02 \cdot 10^{-3}$							
$\Theta = 50^\circ$	93,90; 0,49		37,43; $3 \cdot 10^{-5}$			56,93; $5,20 \cdot 10^{-4}$							
$\Sigma 33(118)$	91,25; 0,12			53,60; $4,7 \cdot 10^{-4}$			97,43; 4,08						
$\Sigma 27(115)$	68,68; $1,55 \cdot 10^{-2}$		37,73; $7,5 \cdot 10^{-5}$			83,83; 0,56							
$\Sigma 11(113)$	104,12; 5,03		32,87; $2,4 \cdot 10^{-5}$										
Ось разориентации [111]													
$\Theta = 10^\circ$	30,93; $8,8 \cdot 10^{-6}$						59,37; $3,52 \cdot 10^{-3}$						
$\Theta = 30^\circ$	60,17; $4,63 \cdot 10^{-3}$												
$\Theta = 50^\circ$	53,71; $1,52 \cdot 10^{-3}$						72,07; 0,29						
$\Sigma 21(145)$	63,97; $2,29 \cdot 10^{-3}$						94,81; 4,26						
$\Sigma 39(257)$	65,58; $1,08 \cdot 10^{-2}$												
$\Sigma 3(112)$	54,75; $4,02 \cdot 10^{-4}$			30,34; $6,12 \cdot 10^{-5}$			240,27; $6,12 \cdot 10^8$						
Монокристалл	104,61; 0,113												

Представленные результаты расчетов показывают, что самодиффузия по границам зерен в значительной степени зависит как от оси разориентации границ, так и от их вида (специальная или ГЗ общего типа).

Для ГЗ с осью разориентации [100] характерно увеличение энергии активации с ростом температуры. Анализ диаграмм перескоков атомов показывает, что для данного типа границ низкотемпературная самодиффузия осуществляется по каналам ускоренной диффузии атомов (трубочная диффузия). С увеличением температуры в процессе самодиффузии происходит перестройка атомной структуры границ и существенная потеря их кристалличности, что приводит к увеличению энергии активации. Структура аморфизуется и становится более однородной. Самодиффузия по таким ГЗ идет по межузельному механизму [338]. Исключение составляет граница $\Sigma 5(013)$, структура которой при низких температурах сильно упорядочена и диффузия протекает по вакансионному механизму, а при достижении температуры порядка 600 К включается механизм по зернограничным вакансиям, что облегчает процесс диффузии. После достижения температуры порядка 700-750 К граница в значительной степени аморфизуется, поэтому снова происходит увеличение энергии активации..

Анализ траекторий движения атомов в границах типа [110] показал, что низкотемпературная диффузия в них протекает по вакансионному механизму, а при повышении температуры – связана с коллективным смещением атомов вдоль линии краевых дислокаций, из которых состоит граница. Это и приводит к уменьшению энергии активации. Второй излом графиков для ГЗ общего типа связан с аморфизацией зернограничного слоя и, как следствие, наложением хаотической составляющей при высоких температурах.

Перескоки атомов границ типа [111] происходят преимущественно вдоль плоскости ГЗ в направлении, перпендикулярном оси разориентации, т.е. по зернограничным вакансиям. Характер перескоков остается неизменным во всем интервале температур, о чем свидетельствует линейная зависимость $\ln D_{GB}$ от обратной температуры для границ $\Sigma 39(257)$ и $\Theta = 30^\circ$. Для границ $\Theta = 10^\circ$, $\Theta = 50^\circ$ и $\Sigma 21(145)$ излом графиков связан с аморфизацией зернограничного слоя, А граница $\Sigma 3(112)$ ведет себя как ГЗ $\Sigma 5(013)$.

Приведенные результаты согласуются с некоторыми результатами других авторов. Например, в работах [345, 350] при исследовании зернограничной диффузии по ГЗ $\Sigma 5(310)$ в Cu было выявлено существенное изменение в температурной зависимости коэффициента диффузии около 800-850 К, что свидетельствует о возможном структурном превращении в этой границе. Однако компьютерное моделирование методом молекулярной динамики [345] не обнаружило каких-либо структурных изменений кроме постепенного накопления беспорядка вплоть до температуры плавления. В работах [351-353] проведено моделирование зернограничной диффузии для различных структур ГЗ $\Sigma 5(013)$. Результаты диффузионных расчетов показали, что зависимости Аррениуса имеют разные наклоны для различных структур, т.е. присутствуют разные коэффициенты диффузии, а также энергии активации. Кроме того, было отмечено, что высокотемпературная структурная фаза имеет меньшую энергию активации (меньше наклон графика), чем низкотемпературная структура. Это поведение хорошо коррелирует с экспериментальными измерениями. Эти результаты позволяют предположить, что изменение зернограничной диффузии вызвано структурным превращением в этой границе. Предсказанная структура ГЗ может быть подтверждена экспериментально методом высокоразрешающей электронной микроскопии.

Следует отметить, что расчеты диффузии можно сравнить с экспериментом только в плане тенденций, но не в количественном отношении. В табл. 4.5.2 приведены данные других авторов по диффузии в алюминии. Из таблицы видно, что экспериментальных работ по самодиффузии в алюминии очень мало. Это связано с тем, что исследование самодиффузии в металлах представляет сложную экспериментальную задачу. Для этих целей необходимо использовать радиоактивный изотоп этого же металла, в связи с чем возникают трудности его получения, не все металлы имеют радиоактивный изотоп. Кроме того, для регистрации изотопов необходимы специальные методы и оборудование.

Табл. 5.4.2. Параметры зернограничной диффузии и самодиффузии в алюминии

Диффузи-ант	Объект исследования	$s\delta D_{0GB}, \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$\delta D_{0GB}, \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$Q_{GB}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, \text{К}$	$Q_V, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Вид исследования	Год	Ссылка
Zn		3.10E-15		49.2	425-571		Эксп.	1972	[314]
Al		9.50E-15		60.2	373-773		Теор. расчет	1974	[315]
Zn		1.60E-15		49.8	493-633		Эксп.		
Ga		9.30E-17		31.9	373-573		Эксп.	1975	[316]
Al	п/кр (4 мкм)			30.8-84.6			Эксп.	1991	[317]
Al	п/кр (22 мкм)			42.2-49.3					
Al	п/кр			35.2	<550	142	Эксп.	1991	[318]
Al	п/кр			114	>550				
Ga		5.30E-13		54.8	473-681		Эксп.	2005	[319]
Ge		6.40E-14		53.6	498-681				
Zn	31°(100)		6.10E-10	37.1		128	Эксп.	2011	[320].
Zn	34°(100)		9.00E-10	39					
Zn	Σ5(013)		1.30E-08	54.4					
Zn	40°(100)		8.80E-10	39.6					
Zn	42°(100)		9.90E-10	39.2					
Zn	35.5°(100)		1.20E-08	54.4					
Zn	Σ7(123)		5.90E-07	76					
Zn	39°(100)		1.40E-08	54.2					
Zn	42°(100)		2.60E-09	46.8					
Zn	43.5°(100)		7.30E-09	52.7					

Табл. 5.4.3. Параметры зернограничной диффузии и самодиффузии в металлах

Материал	Диффузиант	Объект исследования	$s\delta D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$\delta D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$Q_{GB},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, \text{К}$	$D_{0V},$ $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$Q_V,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Вид исследования	Год	Ссылка	
Cu	Sb	20°(100)	5.20E-05			139		1.20E-01	173	Эксп.	1997	[163]	
	Sb	33°(100)	2.40E-05			133							
	Sb	35.7°(100)	8.40E-08			90							
	Sb	36.8°(100)	9.00E-09			73							
	Sb	37.2°(100)	4.00E-09			70							
	Ag	п/кр (60 мкм)	1.40E-09			69.1	675-962	6.10E-01	194.4	Эксп.	2001	[330]	
	Ag	п/кр (60 мкм)			1.70E+00	108.6	452-565						
	Ag	п/кр (100 мкм)			2.50E+00	108.8							
		Cu	$\Sigma 5(012) \parallel$			8.95E-07	73.4		6.10E-01	194.4	Эксп.	2003	[164]
		Cu	$\Sigma 5(013) \parallel$			1.59E-07	48.9						
		Cu	$\Sigma 9(114) \parallel$			7.36E-07	105.2						
		Cu	$\Sigma 11(113) \parallel$			1.59E-06	152.1						
		Cu	$\Sigma 7(123) \parallel$			2.58E-06	116.4						
		Cu	$\Sigma 13(134) \parallel$			7.37E-07	116.4						
		Cu	$\Sigma 5(012) \perp$			3.65E-06	83.3						
		Cu	$\Sigma 5(013) \perp$			6.41E-07	73.6						
		Cu	$\Sigma 9(114) \perp$			3.49E-06	105.8						
		Cu	$\Sigma 11(113) \perp$			2.67E-05	206.1						
	Cu	$\Sigma 7(123) \perp$			3.18E-06	113.5							
	Cu	$\Sigma 13(134) \perp$			2.50E-07	129.9							
Ag	Au	п/кр				75	>570	0.26	190	Эксп.	1990	[306]	
	Ag	$\Sigma 5(012)$		1.23E-11		37.4				Эксп.	1995	[321]	
	Ag	$\Sigma 5(013)$		6.44E-07		109.1							
Au	Au	п/кр				84.8				Эксп.	1973	[329]	

Табл. 5.4.3. (продолжение)

Материал	Диффузиант	Объект исследования	$s\delta D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$\delta D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^3}{\text{с}}$	$D_{0GB},$ $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$Q_{GB},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, \text{К}$	$D_{0V},$ $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$Q_V,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Вид исследования	Год	Ссылка
α -Fe	Fe	п/кр		1.12E-06		173		27.5	254	Эксп.	1965	[322]
α -Fe	Co	п/кр		2.23E-07		173		7.19	260			
α -Fe	Ni	п/кр		2.33E-06		181		1.4	246			
γ -Fe	Fe	п/кр		7.70E-08		159		1.05	284			
α -Fe	Fe	$\Sigma 5(013)$			6.66E-02	145				Комп. эксп.	1981	[323]
Ni	Ni	$10^\circ(112)$ tilt				170				Эксп.	1969	[324]
	Ni	$10^\circ(111)$ twist				188						
	Cu	п/кр (20 мкм)			1.10E-08	124.7	398-873		258	Эксп.	1987	[325]
	Cu	п/кр (0.3 мкм)			3.40E-07	60.2	398-573					
	Ni	п/кр (0.4 мкм)			2.20E-08	46	293-473			Эксп.	1995	[326]
	Cu	п/кр (20 мкм)				116	700-900			Эксп.	2002	[327]
	Cu	п/кр (0.3 мкм)				43	345-517					
	Ni	9° - $45^\circ(100)$				48-58			107	Комп. эксп.	2005	[328]
	Ni	п/кр (99.999%)				128		9.20E-05	278	Эксп.	2010	[165]
Ni	п/кр (99.6%)				162							
Nb	C	п/кр (200 мкм)			2.30E-02	133	800-950	9.20E-04	141.3	Эксп.	2003	[331]
	C	п/кр (200 мкм)	5.15E-09			83.1	973-1173					

Экспериментальное определение коэффициентов зернограничной диффузии, когда исследуется движение примесных атомов, также сталкивается с определенными трудностями. Например, вместо предэкспоненциального множителя D_0 авторы приводят двойное произведение δD_0 или тройное произведение $s\delta D_0$, где δ – ширина граничного слоя, а s – параметр характеризующий адсорбцию примесных атомов на границе. Это связано с тем, что использование модели Фишера позволяет определить энергию активации в том случае, когда известна толщина зернограничного слоя. Определение толщины, в свою очередь зависит от выбранных критериев (это показано в п. 5.3), т.е. нет резкой границы между областью ГЗ и зерном. Этим можно объяснить большой разброс данных разных исследователей. Что касается энергии активации диффузии и самодиффузии, то погрешность в их определении колеблется в пределах от 30% до 100%.

Еще одной проблемой, возникающей при сравнении наших данных и данных других авторов, является то, что параметры диффузии часто рассчитываются, исходя из данных по диффузии в поликристаллах, а не определяются непосредственно. Тем не менее, нами проведен анализ данных по диффузии как в алюминии (табл. 4.5.2), так и в других металлах (табл. 4.5.3). В этих таблицах приведены следующие данные: материал и диффузиант, предэкспоненциальный множитель и энергия активации по ГЗ (обозначено символом «GB»), предэкспоненциальный множитель и энергия активации объемной диффузии (обозначено символом «V») и температуры при которых проводился эксперимент. Значения параметров объемной диффузии авторы чаще всего брали из литературных данных. Анализ показывает большой разброс в значениях энергии активации зернограничной диффузии. Однако в большинстве экспериментов значения Q_{GB} значительно ниже Q_V .

В табл. 5.4.3 приведены так же результаты компьютерных экспериментов по диффузии, которые показывают, что параметры зернограничной диффузии сильно зависят не только от типа границы, но и от того в каком направлении рассматривается перемещение атомов. Необходимо так же учитывать, что

результаты, полученные в компьютерных экспериментах отличаются от не только в отношении параметров диффузии по ГЗ, но и по объему. Например, авторы работы [368] приводят значение энергии активации объемной самодиффузии Ni (компьютерный расчет) 107 кДж/моль, тогда как авторы работы [186] приводят значение 278 кДж/моль. Полученное нами значение энергии активации объемной самодиффузии также занижено по сравнению с экспериментальным значением – 105 кДж/моль против экспериментального значения 142 кДж/моль, приведенного в работе [358].

5.5 Влияние границ зерен на устойчивость нанокластеров

Хорошо известно, что вещества с нанометровым размером зерен проявляют уникальные физико-механические свойства. Эта уникальность обусловлена большой долей границ раздела. Однако в этом вопросе остается много неясного. Это связано в первую очередь с недостаточной изученностью самих ГЗ, а так же механизмами перестройки границ. В нашей работе сделана попытка изучения данного вопроса, используя термодинамическую компьютерную модель. Исследовались нанокластеры, окруженные металлической матрицей – идеальным кристаллом, из того же материала, что и кластер [372-374]. Кластер представлял собой усеченный кубооктаэдр, полученный путем отсечения у куба ребер плоскостями типа $\{110\}$ и углов плоскостями типа $\{111\}$. В результате кластер имел форму многогранника, ограниченного наиболее плотноупакованными кристаллографическими плоскостями типа $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ (рис. 5.5.1).

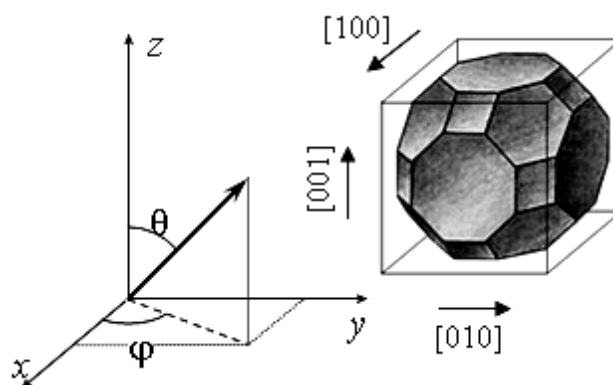


Рис. 5.5.1 Внешний вид моделируемого кристалла

Ближайшее расстояние до каждой грани (параметр R) задавалось при моделировании кластера и характеризует его линейные размеры. Сформировав кластер, его поворачивали относительно геометрического центра на азимутальный (φ) и радиальный (θ) углы, после чего окружали матрицей. При этом кристаллографические направления решетки матрицы соответствуют кристаллографическим направлениям неповернутого кластера. Следовательно, внутренние границы раздела «кластер-матрица» являются плоскими ГЗ смешанного типа.

Критерием стабильности атомной структуры выступала энергия ГЗ, которая в данном случае являлась разностью энергий кристалла, содержащего кластер, и идеального кристалла. Положение атомов при построении исходной структуры, как кластера, так и окружающей его матрицы было чисто геометрическим. Это приводило к тому, что часть из них сближалась на расстояния меньше размера первой координационной сферы. В свою очередь, данное сближение приводило к появлению избыточной энергии границ раздела. Наиболее эффективным способом снижения этой энергии оказалось использование вакансионной релаксации, которая состояла в том, что в места сопряжения кластера и матрицы вносились вакансии. Если атомы были сближены более чем на некоторое пороговое значение r , то атом матрицы удалялся.

Количество атомов, которое необходимо удалить для стабилизации энергии, зависит от кристаллогеометрии границы «кластер-матрица». Зависимости зернограничной энергии в процессе удаления атомов для кластера размерами $R = 1$ нм с различными углами φ и θ , при котором получается ее минимальное значение, приведены на рис. 5.5.2. Расстояние минимального сближения атомов r_{\min} выражено в параметрах решетки a . Как и в случае индивидуальных ГЗ все кривые имеют вид с явно выраженным минимумом, значения которого соответствуют $r_{\min}/a = 0,45 \div 0,55$.

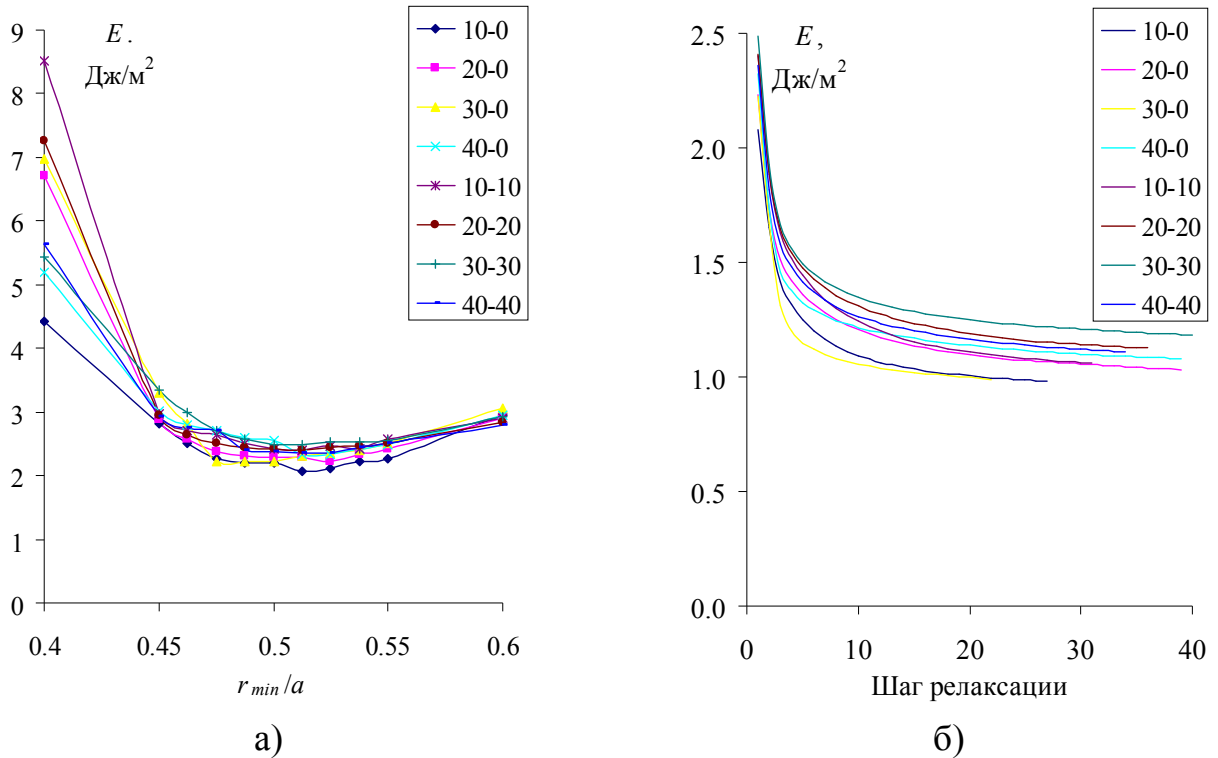


Рис. 5.5.2 Зависимость зернограничной энергии в процессе проведения вакансионной (а) и атомной (б) релаксации для кластера размерами $R = 1$ нм с различными углами ϕ и θ

После приведения вакансионной релаксации атомы смещались из узлов кристаллической решетки под действием межатомных сил. Данная процедура, названная нами атомной релаксацией и подробно описанная в главе 2, дополнительно стабилизировала зернограничную энергию. Изменение средней энергии границы «кластер-матрица» для кластера размерами $R = 1$ нм с различными углами ϕ и θ приведена на рис. 5.5.2.б. Видно, что, как и в случае индивидуальных ГЗ, после 20÷40 шагов релаксации энергия границы стабилизируется. Кроме того, из рисунка видно, что она принимает близкие значения в пределах $1 \div 1,3$ Дж/м².

Для выяснения вопроса стабильности кластеров нами были проведены расчеты средней зернограничной энергии «кластер-матрица» с параметром $R \leq 4$ нм. Размер объектов исследования ограничен возможностями программного комплекса, таким образом, были исследованы только кластеры размерами менее 10 нм. Поскольку кристаллическая решетка алюминия является гранцентрированной кубической, достаточно было исследовать зависимость

энергии от углов φ и θ , которые варьировались от 1° до 45° . Шаг изменения углов составил 1° . На рис. 5.5.3 представлены результаты расчетов зернограничной энергии после проведения процедуры вакансионной релаксации. Каждой точке энергетической поверхности соответствует значение энергии границы «кластер-матрица», повернутого на определенные азимутальный и радиальный углы. Рельеф энергетических поверхностей сглаживается по мере увеличения размеров кластера. Так, самому мелкому кластеру с линейными размерами 1 нм соответствует поверхность наиболее сложной формы, тогда как энергия границ для кластеров с размерами 4 нм практически не зависит от углов поворота.

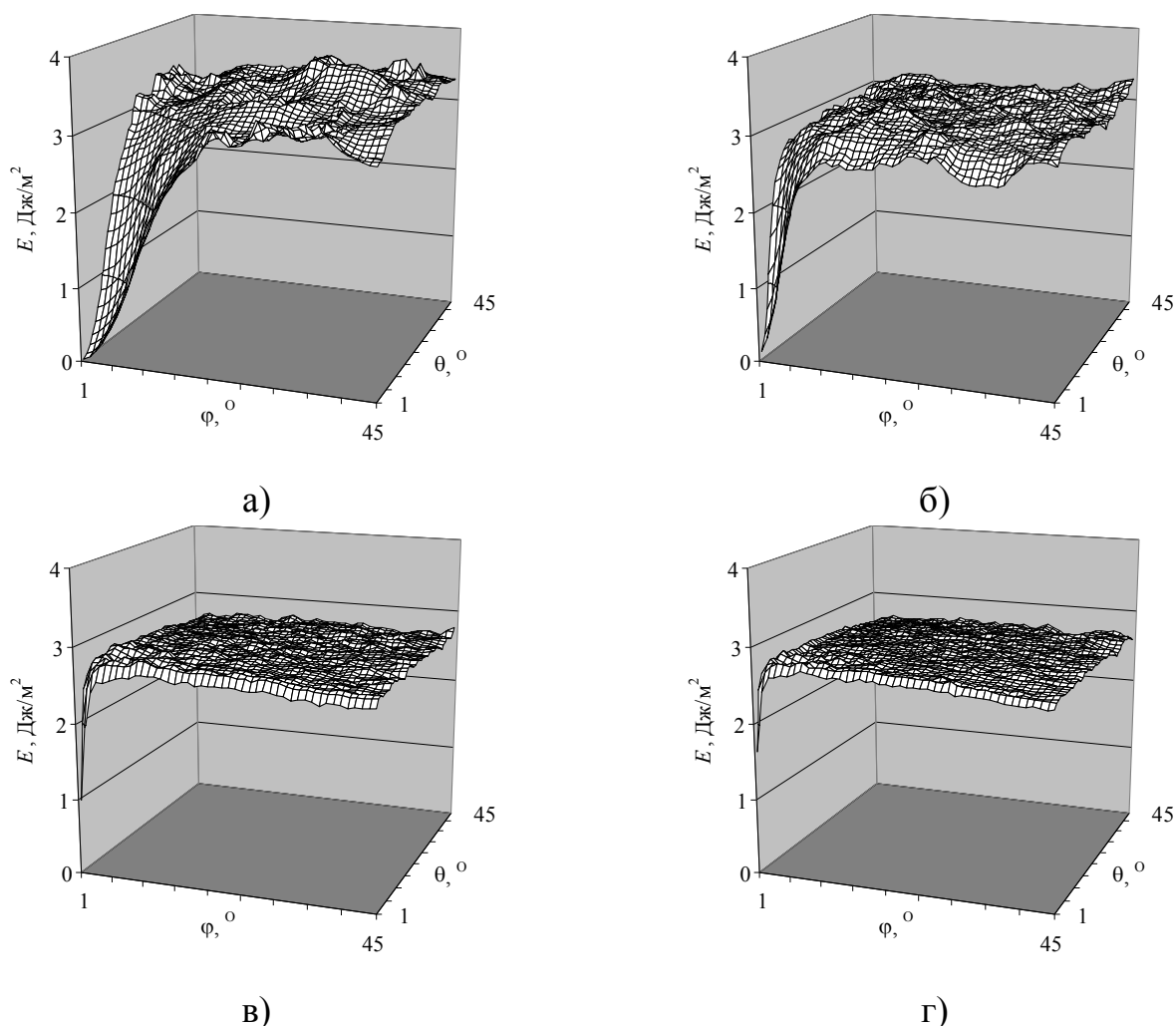


Рис. 5.5.3 Энергия границ кластера после проведения вакансионной релаксации: а) $R = 1$ нм; б) $R = 2$ нм; в) $R = 3$ нм; г) $R = 4$ нм

На рис. 5.5.4 показано, что после проведения атомной релаксации внешний вид энергетических поверхностей претерпевает значительные изменения. Энергия границ для кластера с размером 1 нм имеет резко осциллирующий характер и

меняется от 1 Дж/м^2 до $1,68 \text{ Дж/м}^2$. Это может быть связано с тем, что границы оказывают влияние на все атомы, которые находятся в кластере, в силу его маленьких размеров. Зависимость энергии кластера наибольшего радиуса (4 нм) имеет гладкий вид с явно выраженным максимумом, соответствующим суммарному углу разворота $(\varphi + \theta) = 45^\circ$. Энергия границ варьируется от 1 Дж/м^2 до $1,52 \text{ Дж/м}^2$. Вид энергетических поверхностей для кластеров с размерами 2 нм и 3 нм меняется постепенно от вида на рис. 5.5.4а к виду на рис. 5.5.4г: наблюдается уменьшение осцилляций и поверхность приобретает выпуклую форму, как для кластеров с размерами 4 нм.

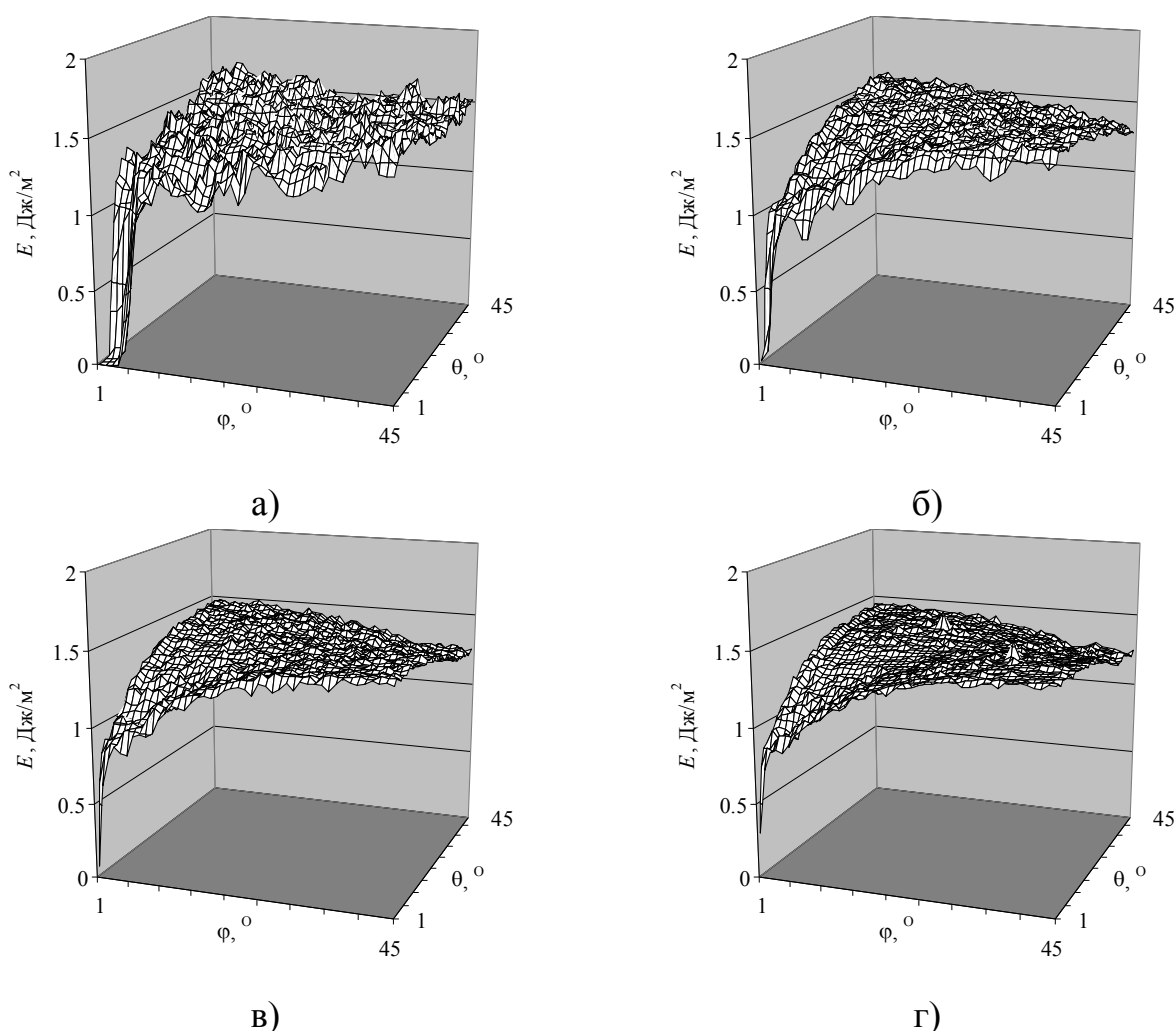


Рис. 5.5.4 Энергия границ кластера после проведения атомной релаксации:
а) $R = 1 \text{ нм}$; б) $R = 2 \text{ нм}$; в) $R = 3 \text{ нм}$; г) $R = 4 \text{ нм}$

На рис. 5.5.5 приведены усредненные по ансамблю углов значения энергии границ «кластер-матрица». Из рисунка видно, что эти значения как после вакансионной, так и после атомной процедур релаксации практически не зависят

от размера кластера. Исключение составляют кластеры, размеры которых менее 1 нм. Данный результат согласуется с результатом, полученным в исследовании индивидуальных плоских границ наклона, а именно, энергия большеугловых ГЗ слабо зависит как от ее вида, так и от угла разориентации. Следует отметить, что численные значения энергии являются несколько завышенными, что, очевидно, связано с использованием парного потенциала при низких температурах, а так же того, что граница «кластер-матрица» представляет собой совокупность несимметричных ГЗ смешанного типа

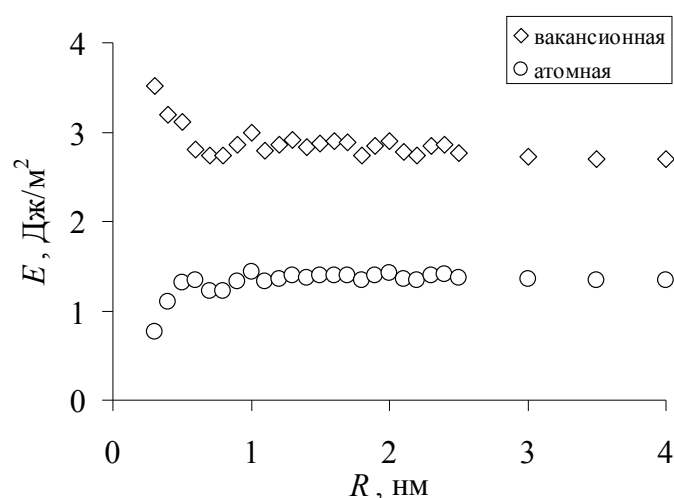


Рис. 5.5.5 Средняя энергия границы «кластер-матрица»

Для молекулярно-динамического исследования поведения нанокластера, окруженного металлической матрицей, были выбраны кластеры с параметром R равным 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 и 4 нм. Для каждого размера R было выбрано по 8 комбинаций азимутального и радиального углов поворота (φ и θ): 10–0; 20–0; 30–0; 40–0; 10–10; 20–20; 30–30; 40–40. Нанокластеры выдерживались при температуре 600 К, в течении 10000 шагов, что соответствовало времени 100 пс. Граничные условия были жесткими. Удаленность закрепленных атомов от границы «кластер-матрица» составляла более пяти параметров решетки. Это позволяет утверждать, что закрепленные атомы не оказывают силового воздействия на атомы, находящиеся вблизи границы. В процессе работы программы отслеживалось диффузионное движение атомов, создавался видеофайл перемещения атомов в сечении, соответствовавшем середине кластера,

и производилась запись потенциальной и кинетической энергии, приходившейся в среднем на один атом расчетной ячейки.

Проведение тестовых расчетов показало, что все кластеры «растворяются» в матрице. Поэтому главной задачей было определить по полученным данным, в какой момент происходит растворение кластера в зависимости от его параметров (размера, азимутального и радиального углов поворота относительно матрицы). В процессе проведения тестовых расчетов было также замечено, что диффузионное движение атомов происходит только на границе «кластер-матрица». Данное обстоятельство обусловлено наличием большого количества структурных вакансий на границе. Эти вакансии создают избыточный объем, который в значительной степени оказывает влияние на поведение системы. Расчет значения избыточного объема является непростой задачей, т.к. зависит от того какую область кристалла используют для его определения. В нашем случае логично было выбрать шаровой слой в области границы «кластер-матрица». Поскольку границы являются плоскими ГЗ, а их толщина составляет, по разным данным, не менее двух параметров решетки, было принято решение взять толщину слоя равную четырем параметрам кристаллической решетки: по два в каждом направлении от границы. В табл. 5.5.1 приведены значения избыточного объема исследованных кластеров.

Табл. 5.5.1 Избыточный объем границы «кластер-матрица» в расчете на объем шарового слоя, содержащего границу.

$\varphi, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	Размер кластера (R)						
		1 нм	1,5 нм	2 нм	2,5 нм	3 нм	3,5 нм	4 нм
10	0	0.0362	0.0364	0.0337	0.0464	0.0422	0.0407	0.0444
20	0	0.0429	0.0397	0.0435	0.0313	0.0410	0.0432	0.0393
30	0	0.0214	0.0327	0.0491	0.0405	0.0472	0.0393	0.0390
40	0	0.0295	0.0304	0.0420	0.0437	0.0382	0.0401	0.0400
10	10	0.0536	0.0585	0.0580	0.0541	0.0602	0.0563	0.0580
20	20	0.0522	0.0503	0.0530	0.0564	0.0544	0.0544	0.0545
30	30	0.0509	0.0499	0.0571	0.0569	0.0643	0.0576	0.0642
40	40	0.0496	0.0483	0.0563	0.0560	0.0597	0.0560	0.0567

Видно, что при таком расчете свободный объем составляет от 2 до 6%, что, вообще говоря, достаточно много. Однако, общее количество вакансий, рассчитанное на весь расчетный блок, не превышает 1,5%. Кроме того, не наблюдается какой-либо зависимости значений избыточного объема ни от ориентации кластера, ни от его размеров.

Динамика диффузионного движения атомов кластера размером $R = 4$ нм и углами поворота $\varphi = 20^\circ$ и $\theta = 20^\circ$ представлена на рис. 5.5.6.

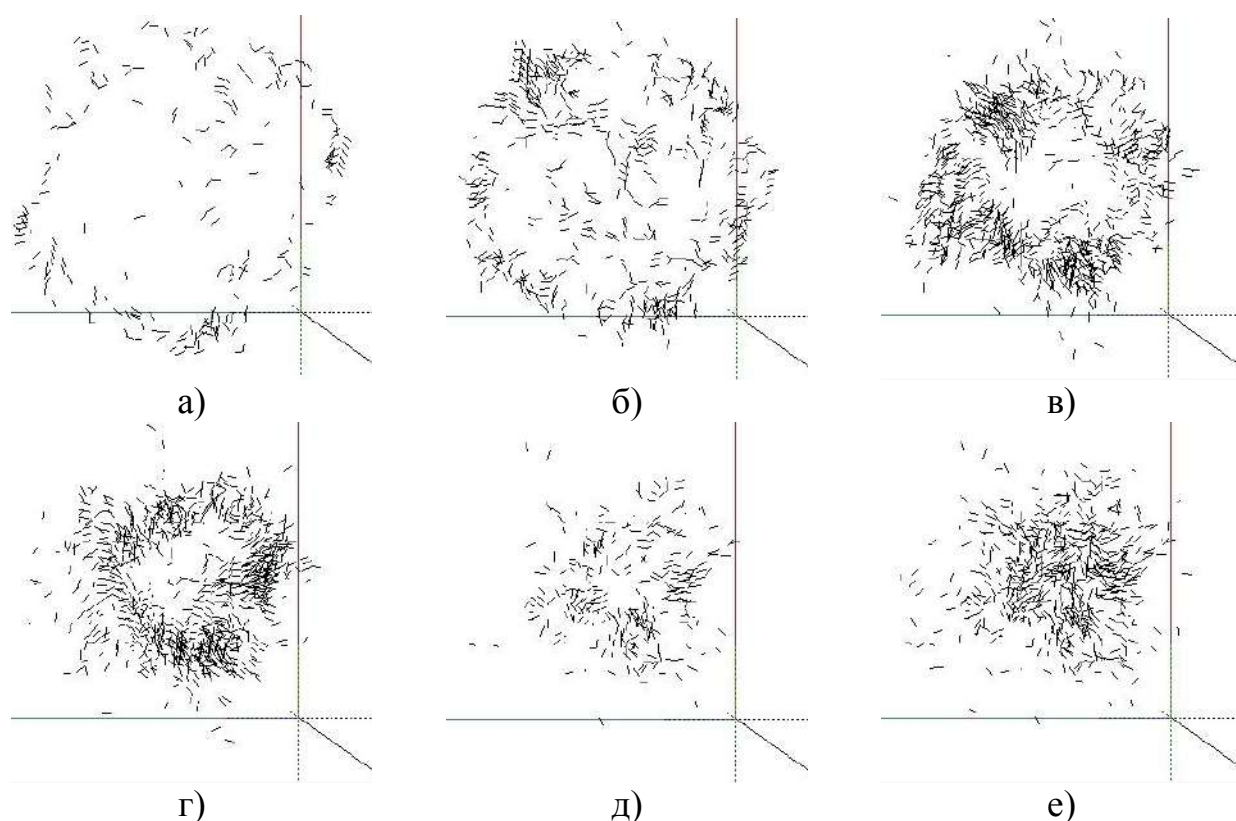


Рис. 5.5.6 Динамика диффузионного движения атомов в интервалах: а) 0÷10 пс; б) 10÷20 пс; в) 20÷30 пс; г) 30÷40 пс; в) 40÷50 пс; г) 50÷60 пс

Из рисунка видно, что вначале диффузия идет только по границе «кластер-матрица» (рис. 5.5.6а). В процессе релаксации эта область уменьшается (рис. 5.5.6б-5.5.6г.), причем диффузионное движение в середине кластера отсутствует. На рис. 5.5.6д в центре кластера остается область порядка 2-3 параметров решетки, в которой так же нет перескоков атомов. На этом этапе кластер практически аннигилировал. И, наконец, на рис. 5.5.6е видно, что кластер стал настолько мал, что диффузионное движение занимает весь его объем. На этом этапе можно считать, что весь кластер растворился в матрице.

На рис. 5.5.7 представлены кадры видеоряда растворения того же самого кластера, диффузионное движение для которого изображено на рис. 5.5.6.

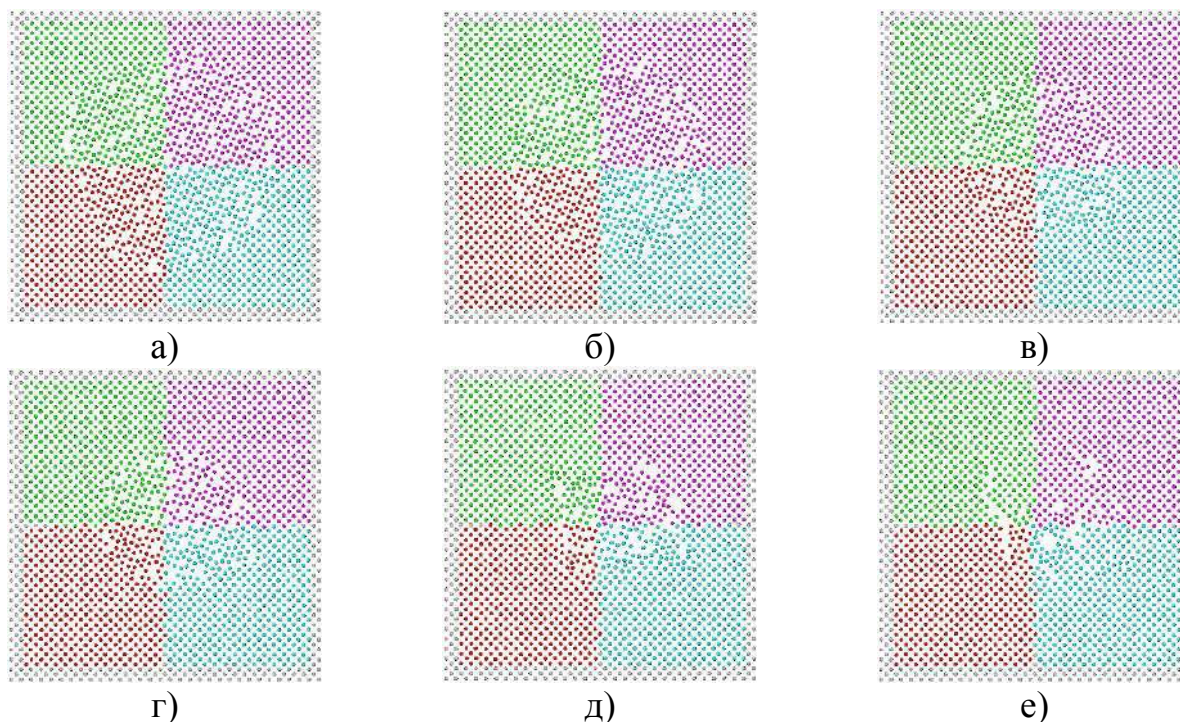


Рис. 5.5.7 Кадры растворения кластера на разных этапах молекулярно-динамической релаксации: а) исходная структура; б) 10 пс; в) 20 пс; г) 40 пс; д) 50 пс; е) 60 пс

Видно, что процесс растворения не сопровождается изменением внутренней структуры кластера, а идет только по границе «кластер-матрица». Подобные результаты были получены в работе [375], авторы которой исследовали механизм и динамику миграции границ зерен под действием капиллярных сил методом электронной микроскопии в совокупности с молекулярно-динамическим моделированием. Исследовались тонкие пленки золота бикристаллической геометрии. В процессе уменьшения размеров зерна оставались цилиндрическими, и не замечено вращения зерен даже очень малых размеров. Как и в нашем исследовании, авторы обнаружили дефекты решетки сразу же после полной аннигиляции зерен.

Еще одним параметром, по которому можно судить о растворении кластера, является его потенциальная энергия. Характерные кривые изменения энергии, приходящейся на один атом расчетного блока для идеального кристалла (красная

линия) и кристалла, содержащего кластер, представлены на рис. 5.5.8. Причем, в идеальный кристалл было внесено такое же количество вакансий, которое содержал кристалл с кластером.

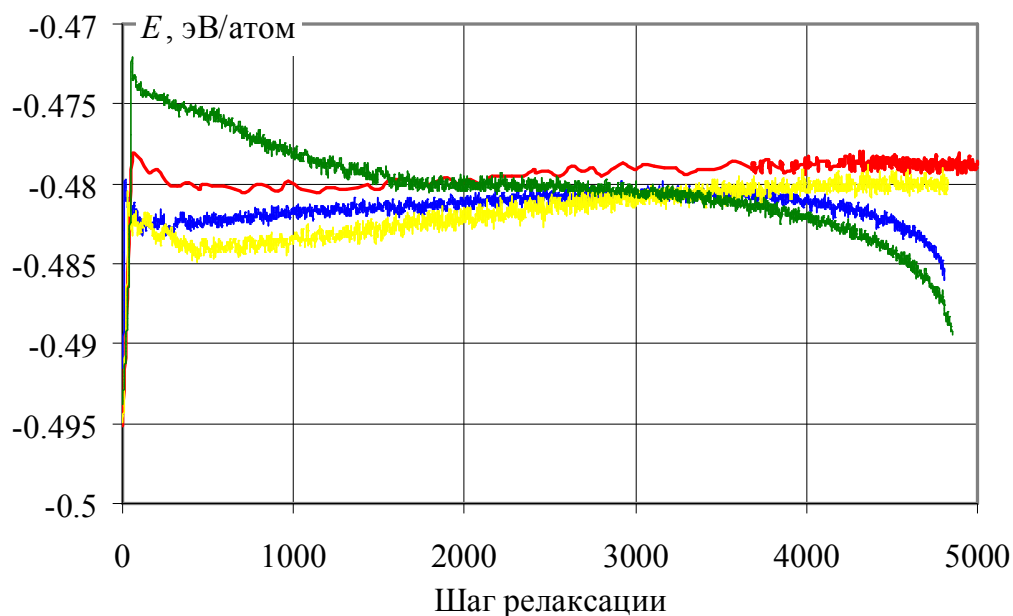


Рис. 5.5.8 Кривые изменения потенциальной энергии, приходящейся на один атом в расчетном блоке

Видно, что энергия кристалла, не содержащего кластер, находится на уровне $-0,48$ эВ/атом примерно до 2000 шага. Как показал анализ видеоряда и диффузионных треков для данного кристалла, с этого момента вакансии перестают быть равномерно распределенными по его объему и начинают появляться дислокации. Это приводит к незначительному повышению энергии. Кривые энергии кристаллов, содержащих кластер, могут иметь различный вид. Однако по мере растворения кластера на определенном этапе энергия достигает значения $-0,48$ эВ/атом. Таким образом, по энергии, приходящейся на один атом, можно судить о том, когда произошло полное растворение кластера в матрице. Следует отметить, что значение энергии в $-0,48$ эВ/атом характерно только для расчетного блока с определенным значением избыточного объема. Для расчетных блоков с другим избыточным объемом принимают значения как выше, так и ниже данного значения.

На основе полученных экспериментальных данных по диффузионному движению атомов, видеоряду и потенциальной энергии нами были установлены закономерности времени растворения кластера в матрице. Эти результаты отражены на рис. 5.5.9.

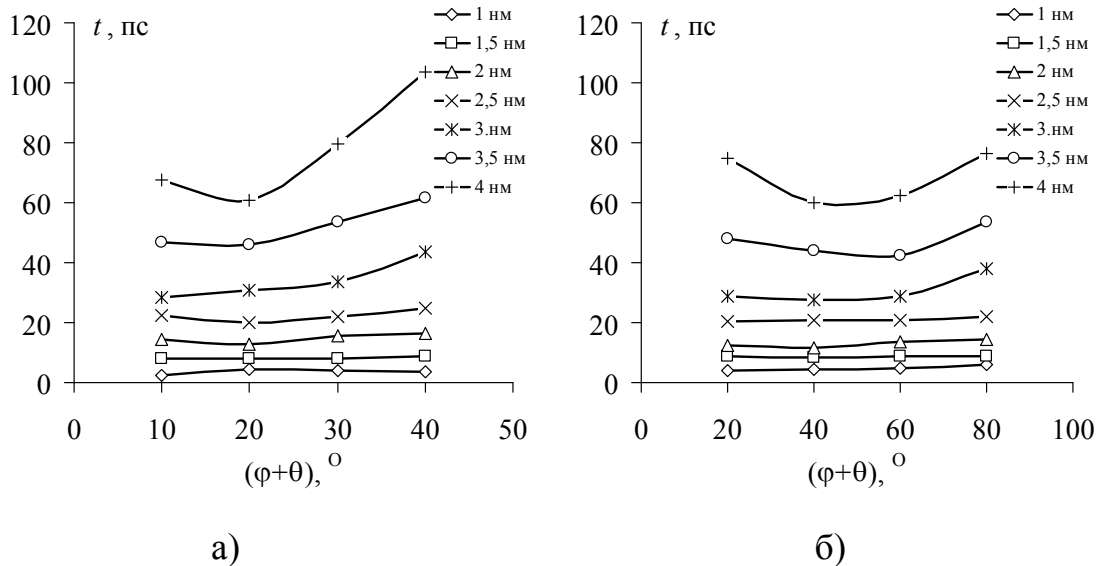


Рис. 5.5.9 Зависимость времени растворения кластера от ориентации относительно матрицы: а) с нулевым радиальным углом; б) с ненулевым радиальным углом

На рис. 5.5.9а представлена зависимость времени растворения кластера с нулевым радиальным углом θ . Для кластеров размерами $R = 2,5$ нм и меньше зависимость времени растворения от их ориентации относительно матрицы отсутствует. Для кластеров размерами 3 нм и более появляется зависимость от угла разворота. С увеличением φ время растворения растет, причем рост не является линейным.

На рис. 5.5.9б изображены зависимости времени растворения кластера с ненулевым радиальным углом θ . Из рисунка видно, что для кластеров размером $R = 2,5$ нм и менее отсутствует зависимость времени растворения от их ориентации относительно матрицы. Кластеры больших размеров растворяются за разное время, и какой-либо тенденции от ориентации в матрице не наблюдается.

Из обоих рисунков так же видно, что время аннигиляции кластеров растет с ростом размера. Это объясняется тем, что диффузионный процесс идет по

границе «кластер-матрица». В связи с этим представляет интерес выяснение зависимости среднего времени аннигиляции от размеров кластера. На рис. 5.5.10 представлена эта зависимость. Зависимость имеет параболический вид, который мы аппроксимировали экспонентой.

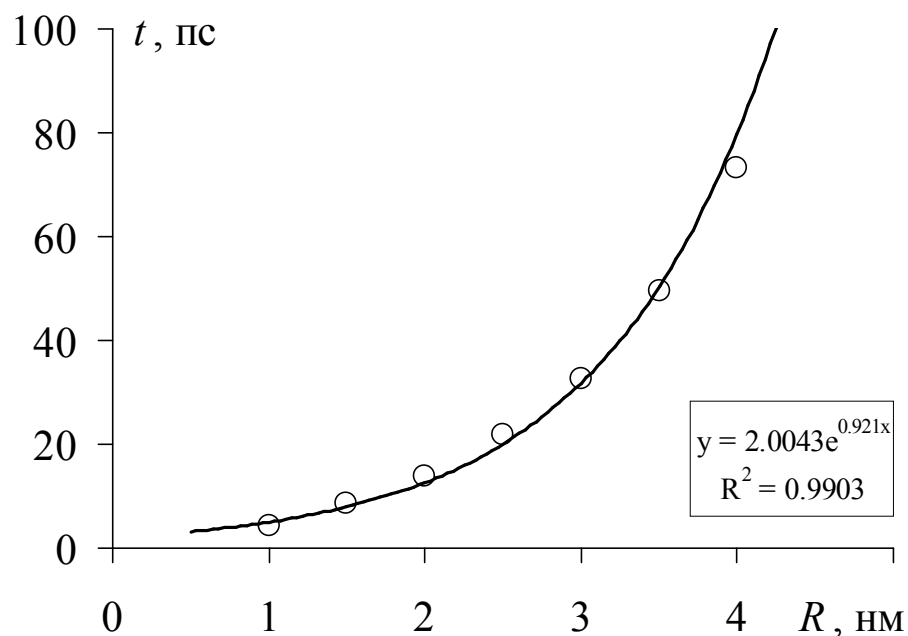


Рис. 5.5.10 Зависимость времени растворения кластера от размера кластера

При проведении динамической релаксации атомов в четырех случаях из пятидесяти шести в центре расчетного блока образовывалась пора. Образование поры наблюдалось для двух кластеров размером 3,5 нм и двух кластеров размером 40 нм. Во всех четырех случаях ориентация кластера относительно матрицы была разной. При повторном расчете такая пора не образовывалась, что говорит о случайном характере данного факта. На рис. 5.5.11 приведены кадры видеоряда образования поры. Анализ расположения атомов непосредственно перед началом роста поры показал, что в определенный момент после растворения кластера в матрице несколько вакансий оказываются в непосредственной близости друг от друга. При этом образуется зародыш поры, который под действием сил поверхностного натяжения начинает быстро расти. Рост поры продолжается до тех пор, пока атомы, «зажатые» жесткими границами, не остановят ее рост.

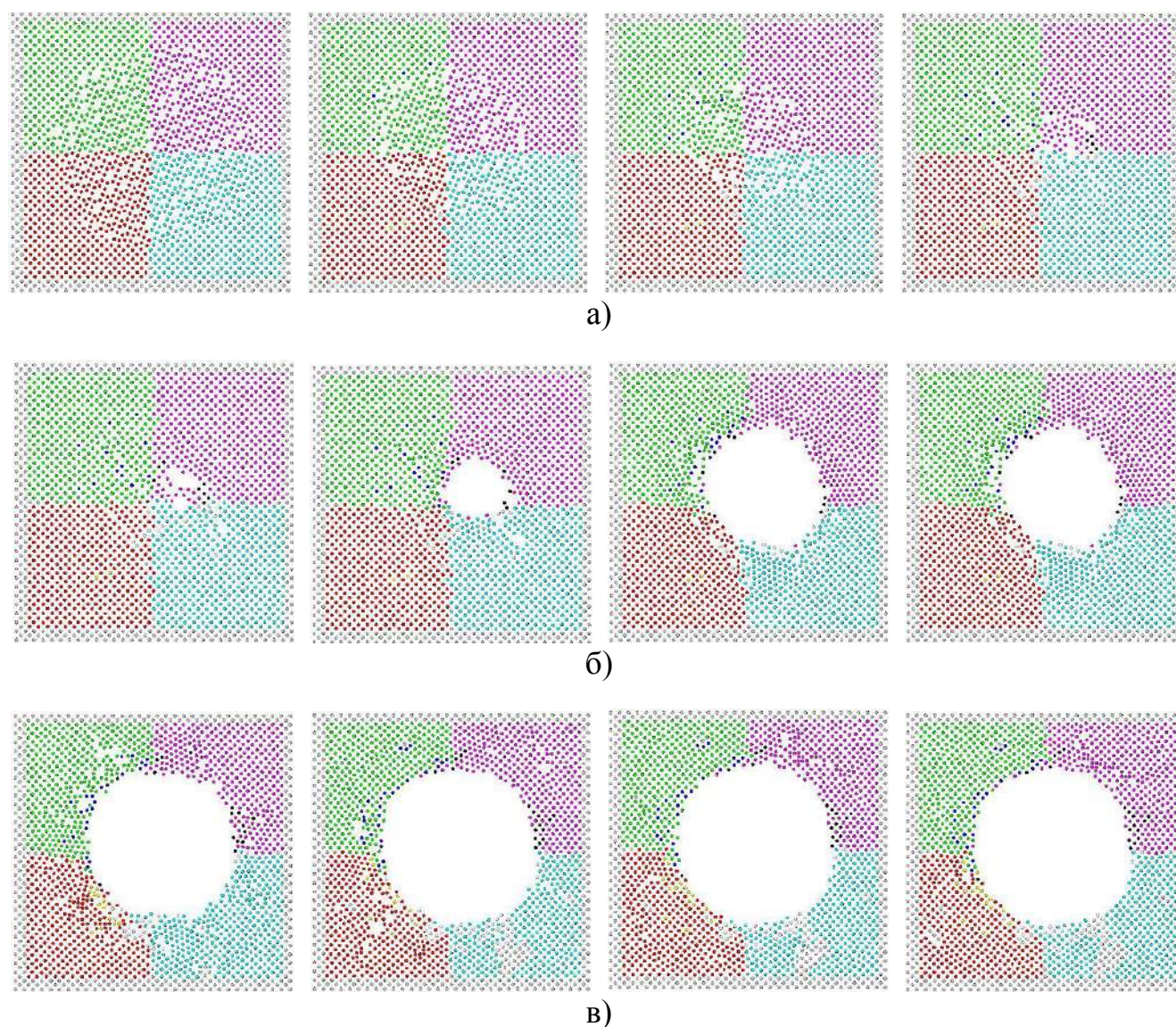


Рис. 5.5.11 Видеоряд релаксации кристалла с нанокластером размером $R = 40$ нм и углами разориентации $\varphi = 20^\circ$ и $\theta = 20^\circ$: а) процесс растворения кластера; б) процесс зарождения и роста поры; в) стабильная динамика атомов после остановки роста поры

5.5 Образование пор на границах зерен

Хорошо известно, что ГЗ и их тройные стыки являются местом сосредоточения различных дефектов, в частности, вакансий. Предельным случаем накопления избыточных вакансий на ГЗ являются поры. Наиболее интенсивное образование пор происходит при облучении металлов частицами с высокой энергией: электронами, нейтронами, γ -квантами или ионами. Основным процессом при облучении является образование вакансий и межузельных атомов

[376]. При облучении материалов вакансии и межузельные атомы образуются с одинаковой скоростью по механизму Френкеля [377]. В облучаемом материале устанавливается состояние динамического равновесия, при котором скорость возникновения точечных дефектов уравнивается скоростью их исчезновения на стоках [378, 379]. Число точечных дефектов при облучении значительно превышает равновесное, т.е. материал является пересыщенным. Вследствие высокой подвижности точечных дефектов и взаимодействия их друг с другом и с другими дефектами решетки, в облученном материале происходит образование новой дефектной структуры: возникают новые линейные, плоские и объемные дефекты.

Большое количество точечных дефектов исчезает при аннигиляции, однако многие из них избегают столкновений. Экспериментально установлено, что в облучаемом материале одна часть неаннигилированных точечных дефектов объединяются, образуя скопления: вакансионные диски, дислокационные петли, тетраэдры дефектов упаковки и поры [380-382]. Вторая часть точечных дефектов исчезает на стоках, которыми служат другие дефекты, а также свободная поверхность кристалла.

Способностью поглощать вакансии и межузельные атомы с различной эффективностью обладают практически все дефекты кристаллической решетки. Не все стоки одинаковы по отношению к вакансиям и внедренным атомам. Например, дислокации преимущественно являются стоками межузельных атомов, они их сильнее притягивают своим упругим полем [378, 379]. Дислокации являются эффективными стоками межузельных атомов еще и потому, что их количество велико в кристаллах. Поэтому поглощение межузельных атомов происходит быстрее и при облучении возникает вакансионное пересыщение. Это пересыщение при больших дозах облучения реализуется в виде пор.

ГЗ являются наиболее эффективными источниками и стоками вакансий в поликристаллах, именно они обеспечивают равновесную концентрацию вакансий в зерне. Сток вакансий на границу обнаруживается экспериментально по отсутствию вблизи ГЗ в закаленных металлах вакансионных выделений:

дислокационных петель, тетраэдров дефектов упаковки [125]. Эффективность действия, как источников, так и стоков вакансий зависит от типа ГЗ – общие ГЗ являются высокоэффективными источниками и стоками, тогда как специальные ГЗ обладают слабой эмиссией и адсорбцией [12, 128].

Существует много экспериментальных исследований, свидетельствующих о том, что поры на ГЗ могут образовываться не только в результате облучения, но и в результате интенсивной пластической деформации [383-388]. В результате такого воздействия ГЗ приходят в сильно неравновесное состояние и содержат высокую плотность дефектов деформационного происхождения, а при их коалесценции происходит зарождение пор. В работе [385] показано, что увеличение нанопористости в алюминиевом сплаве $Al + 0.2wt.\%Sc$ связано с увеличением доли большеугловых границ. В работе [387] показано, что при низкотемпературном отжиге субмикроструктурного алюминиевого сплава 1570 происходит растворение нанопор, а в [389] авторы пришли к выводу, что увеличение исходной степени неравновесности ГЗ приводит к появлению непродолжительной стадии роста пор на начальном этапе низкотемпературного отжига и увеличению времени полного растворения пор. Очевидно, что возникновение пор на ГЗ происходит в результате диффузии неравновесных вакансий. Так в работе [390] показано, что сток деформационных вакансий на ГЗ приводит к увеличению коэффициента зернограничной диффузии на один-два порядка. Повышение концентрации дефектов решетки при интенсивной пластической деформации эквивалентно повышению температуры и может оказывать влияние на фазовые превращения в сплавах [391].

В работах [392-394] были исследованы образцы меди высокой частоты, подверженные деформации кручения под высоким давлением. Показано что в результате такой обработки образуются поры встроенные в полосы ультратонких зерен. Авторы полагают, что наблюдаемая пористость была вызвана высокими градиентами деформации [392]. Ультратонкие зерна внутри полос сдвига с порами, заполненными азотом, обладают более высокой термостойкостью, чем

окружающая матрица [393]. Большинство ультратонких зерен имеют высокую плотность дефектов и внутреннюю деформацию [394].

В рамках изучения влияния ГЗ на поликристаллы мы провели исследование возможности образования пор на границах [395]. Для этого мы моделировали равновесные границы, а затем часть атомов удалялась из узлов расчетной ячейки, создавая таким образом определенное количество неравновесных вакансий. Неравновесные вакансии вносились в области, отстоящие от плоскости границы на расстояние не менее трех параметров решетки. Процесс перемещения вакансий исследовался методом молекулярной динамики. Время компьютерного эксперимента составляло 100 пс. В качестве объектов исследования выбраны границы с осью ориентации [100]: общего типа $\Theta = 15^\circ$, $\Theta = 30^\circ$ и $\Theta = 60^\circ$; специальные ГЗ $\Sigma 13(015)$, $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 5(012)$.

На первом этапе исследования был изучен процесс захвата небольшого количества неравновесных вакансий. Общее количество атомов в расчетной ячейке составляла около сорока пяти тысяч атомов, а количество внесенных вакансий 90, 180 и 270. Таким образом, данное количество вакансий составляет менее половины процента от общего количества узлов решетки. Необходимо отметить, что внесенные вакансии являются избыточными по сравнению с равновесным количеством. Температура эксперимента составляла 600 К, что составляет $0,65T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления алюминия). В процессе диффузии атомы совершают скачки из одного равновесного положения в другое. Перескоки атомов из одного узла кристаллической решетки в другой происходят только в том случае, если рядом с атомом находится вакансия. На рис. 5.6.1 представлена динамика движения решеточных вакансий вблизи ГЗ. Из рисунка видно, что в начале эксперимента (рис. 5.6.1а) перемещение атомов происходит в плоскости ГЗ и сопрягающихся зернах, где существует значительное количество неравновесных вакансий. На рис. 5.6.1б и . 5.6.1в отчетливо видно, что решеточные вакансии постепенно перемещаются в плоскость границы. На рис. 5.6.1г движение атомов происходит в основном в плоскости ГЗ, что свидетельствует о том, что неравновесные вакансии были захвачены границей.

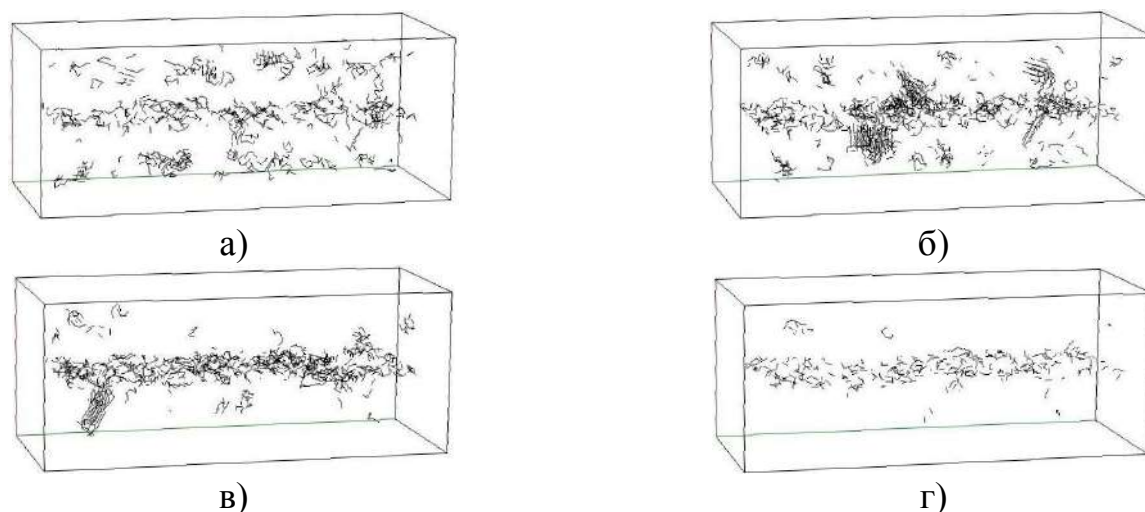


Рис. 5.6.1 Динамика движения решеточных вакансий вблизи ГЗ

По картинам диффузионного движения можно увидеть, какое время требуется для того, чтобы большая доля решеточных вакансий пришла в границу. В табл. 5.6.1 представлены обобщенные данные этого времени. Из таблицы видно, что наибольшее время требуется для границы $\Sigma 5(013)$, а для остальных примерно одинаковое время. Это означает, что граница $\Sigma 5(013)$ обладает наименьшей способностью к захвату вакансий.

Табл. 5.6.1 Время захвата вакансий границами зерен, пс

Общие	90 вакансий	180 вакансий	270 вакансий	Спец.	90 вакансий	180 вакансий	270 вакансий
15°	55	60	60	$\Sigma 13(015)$	60	65	55
30°	60	65	60	$\Sigma 5(013)$	85	80	80
60°	60	65	65	$\Sigma 5(012)$	65	60	65

На втором этапе исследования в область вблизи ГЗ вводилось большое количество неравновесных вакансий – от 3% до 6%. Расчеты проводились для трех значений температуры: 400 К, 500 К и 600 К. В результате наблюдалось три ситуации: пора не возникает; пора образуется на ГЗ; пора образуется в зерне.

В качестве примера на рис. 5.6.2 представлены кадры видеоряда, на которых видно, что, вакансии приходят в границу, распределяются вдоль ее плоскости, образуя аморфизированный слой, но их количества недостаточно для образования пор. Данная картина наблюдалась для всех границ и при всех температурах, когда количество избыточных вакансий составляло 3%.

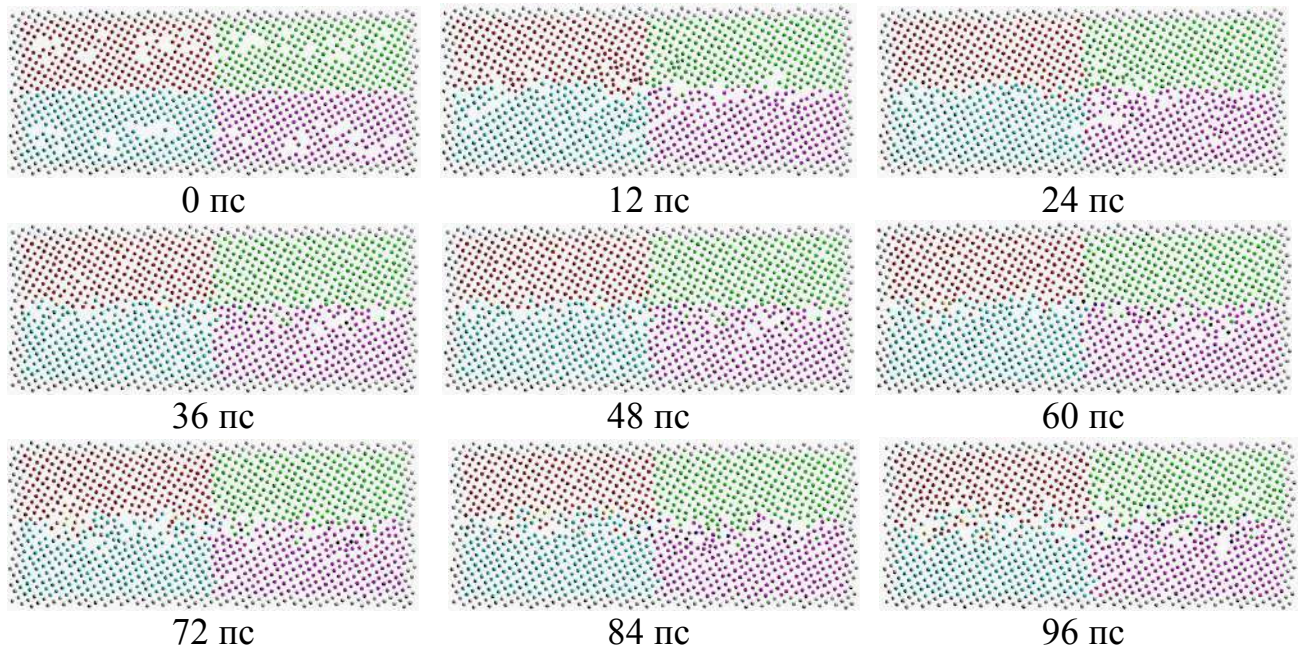


Рис. 2 Кадры видеоряда без образования пор

На рис. 5.6.3 представлен пример образования поры на ГЗ. Видно, что вакансии, расположенные в зернах, постепенно начинают стекаться к ГЗ. После того как большинство вакансий пришло в границу на границе образуется зародыш поры. Момент времени, в который начинает образовываться пора составляет 50 пс после начала эксперимента. После образования зародыша поры она начинает расти очень быстро и в течении 10 пс достигает максимального размера.

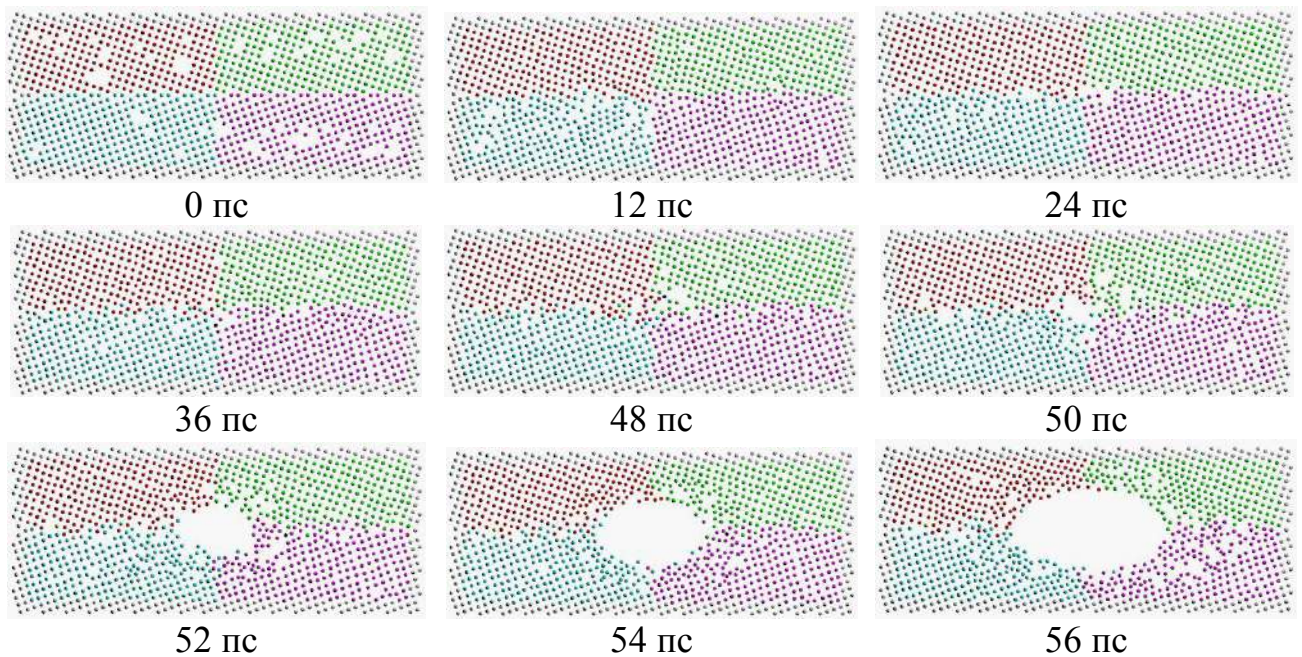


Рис. 5.6.3 Кадры видеоряда с образованием поры на границе зерен

На рис. 5.6.4 представлены кадры видеоряда образования пор в зернах. В отличие от предыдущей ситуации зародыши пор в зернах возникают уже на начальной стадии эксперимента порядка 15-20 пс причем за это время только незначительное количество вакансий успевает дойти до ГЗ. Кроме того, как видно из рисунка в зернах может образовываться не одна, а сразу несколько пор. Однако необходимо отметить, что образование одной поры в толще зерна наблюдалось гораздо чаще, чем нескольких пор.

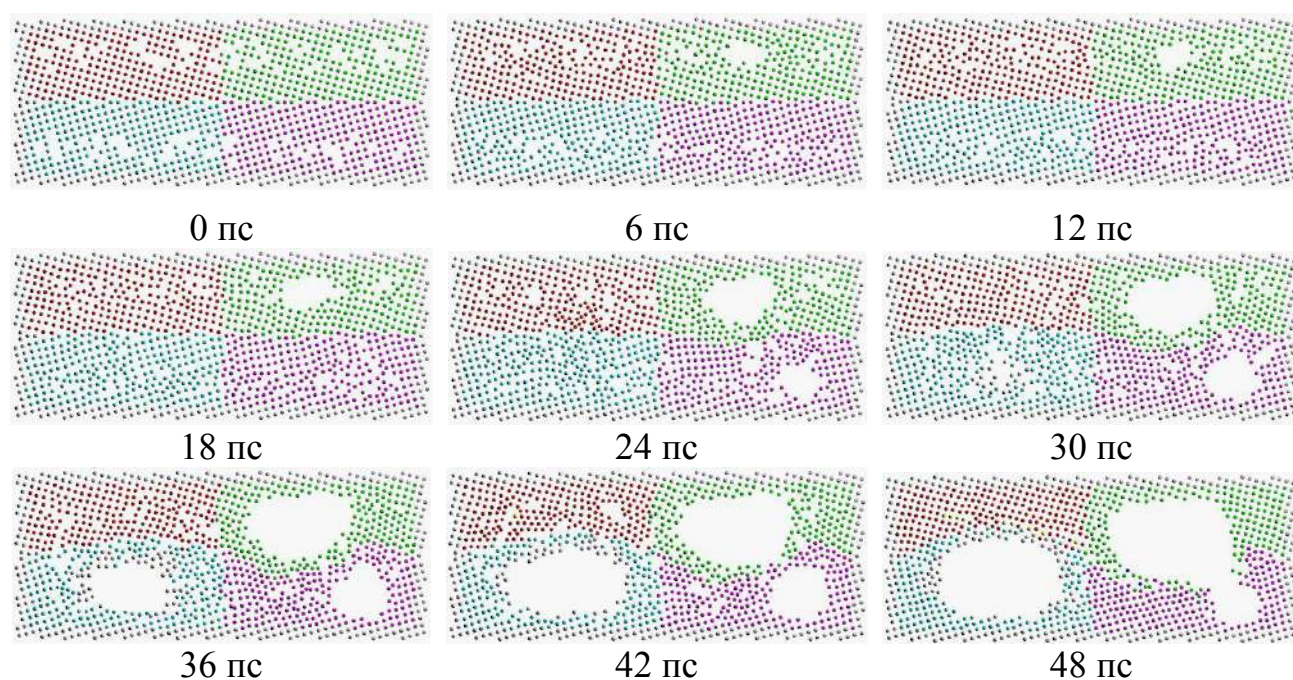


Рис. 5.6.4 Кадры видеоряда с образованием пор в зернах

В табл. 5.6.2 приведены обобщенные данные по образованию пор на ГЗ. Символом « \rightarrow » отмечены эксперименты в которых поры не образовывались, « GB » – поры образовывались на ГЗ, а « B » – поры возникали в зерне. Видно, что во всех экспериментах с количеством вакансий 6% поры образовывались в зернах. Очевидно, что при такой плотности вакансий они начинают объединяться до того как были захвачены ГЗ. При самой низкой температуре (400 К) пор на ГЗ также не образуется. Видимо это связано с невысокой подвижностью решеточных вакансий, тогда как при самой высокой температуре (600 К) поры на ГЗ возникали во всех ГЗ за исключением высококогерентной границы $\Sigma 5(013)$. Отсутствие пор на ГЗ $\Sigma 5(013)$ при всех температурах и плотностях решеточных вакансий видимо связано со способностью данной границы захватывать решеточные вакансии.

Табл. 5.6.2 Обобщенные данные по порообразованию в зависимости температуры и количества вакансий: «—» – пор нет, «GB» – поры на ГЗ, а «B» – поры в зерне

Общие	T, К	3%	4%	5%	6%	Спец.	T, К	3%	4%	5%	6%
15°	400	—	—	—	B	Σ13(015)	400	—	—	B	B
	500	—	—	GB	B		500	—	—	GB	B
	600	—	GB	GB	B		600	—	GB	GB	B
30°	400	—	—	—	B	Σ5(013)	400	—	—	—	B
	500	—	—	—	B		500	—	—	—	B
	600	—	GB	GB	B		600	—	—	—	B
60°	400	—	—	—	B	Σ5(012)	400	—	—	B	B
	500	—	—	GB	B		500	—	GB	B	B
	600	—	—	GB	B		600	—	GB	B	B

5.7 Выводы по главе 5

1. Рассмотрены механизмы взаимодействия решеточных вакансий с ГЗ. Взаимодействие носит в целом статистический характер. С ростом расстояния до границы вероятность захвата вакансии уменьшается линейно, а средняя скорость миграции захваченных вакансий – экспоненциально.

2. Радиус захвата вакансий границами зерен увеличивается с ростом температуры. Внешний вид области захвата зависит от типа границ и согласуется с видом области напряжений растяжения-сжатия ГЗ. Выявлено четыре типа границ различным образом взаимодействующих с решеточными вакансиями: ГЗ с дислокационной структурой, в которой вакансии взаимодействуют преимущественно с ядрами дислокаций; ГЗ с нерегулярной структурой – взаимодействие происходит с наиболее напряженными участками границы; ГЗ с регулярной структурой – взаимодействие осуществляется по всей поверхности ГЗ; высококогерентные границы, которые практически не являются стоками вакансий.

3. Проведено исследование процесса самодиффузии по ГЗ. Показано, что для всех границ общего типа характерно неравномерное распределение направлений перескоков атомов при низких температурах, а с увеличением температуры меняется в сторону хаотической составляющей. Для большеугловых ГЗ хаотическая компонента с увеличением температуры проявляется быстрее по

сравнению с малоугловыми границами. Для спецграниц кроме $\Sigma 5(013)[100]$ при всех температурах наблюдается анизотропный характер перескока атомов.

4. Определены преимущественные механизмы самодиффузии и диффузионная ширина границ. Диффузия всех малоугловых границ общего типа при высоких температурах проходит по трубочному механизму. При этом для ГЗ и осями разориентации $[110]$ и $[111]$ при малых температурах наблюдается вакансионный механизм миграции атомов. С увеличением угла разориентации, в зависимости от структуры ГЗ, начинает преобладать вакансионный механизм либо по зернограничным вакансиям, либо оба механизма сразу. Для специальных ГЗ с малыми углами разориентации преобладает трубочный механизм, к которому добавляется при больших температурах миграция по зернограничным вакансиям. Обнаружено, что движение атомов для некоторых спецграниц носит корпоративный характер смещения атомов: $\Sigma 11(113)[110]$ – вдоль оси разориентации, $\Sigma 3(112)[111]$ – в плоскости границы и перпендикулярно оси разориентации. Диффузионная ширина ГЗ в целом меньше как геометрической, так и энергетической ширины.

5. Построены зависимости Аррениуса и определены параметры зернограничной диффузии. Зависимости имеют по одному, два или три линейных участка в зависимости от типа границ. Значение энергии активации зернограничной диффузии в 2-3 раз ниже энергии активации объемной самодиффузии в монокристалле с равновесным количеством вакансий.

6. Разработана компьютерная модель кластера нанометрового размера, окруженного металлической матрицей. Методом молекулярной статики проведено исследование энергии границ кластер-матрица. Показано, что энергия границ не зависит от взаимной ориентации кристаллических решеток зерна и матрицы и от размеров кластера.

7. Проведено молекулярно-динамическое исследование устойчивости кластеров. Показано, что кластеры являются неустойчивыми и растворяются в матрице. Растворение протекает по границе кластер-матрица, вследствие чего время растворения увеличивается с увеличением размера кластера. Для

маленьких кластеров время растворения не зависит от ориентации относительно матрицы. Усреднение по всему ансамблю разориентировок кластеров показало, что время растворения растет экспоненциально с увеличением их размеров.

8. Исследован процесс образования пор на ГЗ. Показано, что наличия 3% избыточных вакансий недостаточно для образования пор как на ГЗ, так и в зернах, при 6% – поры образуются только в зернах. Поры на ГЗ образуются при температурах 500 К и 600 К с плотностью решеточных вакансий 4% и 5%.

ГЛАВА 6 ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Кроме структурных перестроек на ГЗ могут существовать фазовые переходы плавления, которые интенсивно изучаются в течение последних нескольких десятилетий. При зернограничном плавлении образуется жидкая пленка на границах зерен при температуре ниже температуры плавления объемной фазы или температуры солидуса сплава. Закономерности зернограничного плавления описаны в обзорных статьях [396, 397]. Плавление твердого тела начинается обычно от его поверхности или других поверхностей раздела, где происходит накопление избыточной энергии. Начало плавления на свободной поверхности при температуре ниже объемного плавления наблюдалось экспериментально в работах [398, 399]. На ГЗ также может происходить предплавление, если энергия границы больше, чем границы жидкость–твердое тело. Модели, описывающие поверхностное плавление, рассмотрены в работах [400-404]. Анализ предложенных в этих работах моделей предсказывает три типа поведения ГЗ вблизи температуры плавления ($T_{пл}$), которые зависят от разориентации ГЗ:

- для малоугловых ГЗ, зернограничная энергия которых меньше, чем граница жидкость–твердое тело, граница сохраняет относительно упорядоченную структуру вплоть до точки плавления массивного тела;
- плавление большеугловой ГЗ может произойти ниже $T_{пл}$;
- плавление большеугловой ГЗ происходит постепенно, т.е. границы снижают кристалличность до нуля, а ширина границы растет постепенно при приближении $T_{пл}$.

Большую трудность вызывает теоретическое обоснование и экспериментальное наблюдение зернограничного плавления в чистых металлах. Плавление на границах зерен в чистых металлах предсказывается теорией [339]. Однако его непосредственное наблюдение, например, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, в металлических системах является невозможным [405]. Ряд авторов предлагают использовать некоторые косвенные экспериментальные доказательства плавления на ГЗ, такие как резкое

изменение параметров зернограничной диффузии [406-408]. Совсем по-другому обстоит дело с исследованием процесса плавления на границах зерен в сплавах. Например, на границах зерен в керамиках наблюдались широкие нанометровые неупорядоченные межфазные слои, возникающие при температурах близких к температурам плавления. Подобные аморфные наноразмерные пленки также были обнаружены в металлических сплавах, например, W-Ni, Mo-Ni, Cu-Bi и др. [409-412].

В связи с трудностью экспериментального исследования зернограничного плавления, большое значение приобретает атомистическое компьютерное моделирование. Большое количество работ было посвящено изучению зернограничного плавления в металлах методом молекулярной динамики с использованием полуэмпирических межатомных потенциалов [212, 263, 351, 413-422]. Уильямс и Мишин [423] применили метод МД для изучения зернограничного плавления в бинарном Cu-Ag сплаве. Отмечено образование тонкого разупорядоченного слоя на ГЗ $\Sigma 5$ с составом, близким составу жидкости при температуре, соответствующей линии солидус.

Несмотря на большое количество исследований, в настоящее время нет достаточного понимания не только существования и природы зернограничного плавления, но и закономерностей этого процесса, а моделирование дает противоречивые результаты. Ряд исследований показывают, что высокоугловые ГЗ имеют непрерывное увеличение степени аморфизации с увеличением температуры, т.е. присутствует плавное изменение структуры от кристаллической до жидкой [263, 413, 418]. В других работах показано, что ГЗ сохраняют высокую степень кристалличности вплоть до температуры $T_{пл}$ [212, 418, 420]. В некоторых работах плавление происходит ниже $T_{пл}$, но носит характер перехода первого рода [417, 419, 421]. В частности, требует проверки положение феноменологических моделей о зависимости зернограничного плавления от энергии ГЗ [318, 403]. Причиной этого расхождения могут быть не только различия в межатомных потенциалах, но и различия в атомной структуре основного состояния ГЗ, используемых в расчетах [264, 265, 369].

6.1 Фазовый переход кристалл-жидкость в применении к границам зерен

Вопрос плавления по ГЗ является весьма сложным и неоднозначным. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, отсутствие единой стройной теории ГЗ делает невозможным описание теории их плавления. Во-вторых, свойства границ могут быть настолько разные, что заранее сложно предсказать при каких обстоятельствах начнется разрушение кристаллической структуры. В середине XX века было сделано несколько попыток экспериментального определения температуры плавления ГЗ и теоретического описания. Краткое описание их можно найти, например в [9]. Выводы, которые были сделаны в этом обзоре, сводятся к следующему: теоретически для предсказания точки плавления ГЗ необходимо знать энергию и энтропию границы и слоя жидкости. Экспериментальные исследования показали, для чистых металлов отсутствуют бесспорные доказательства плавления границ, но и нет таких данных, которые исключали бы это. К сожалению, в литературе нам не удалось обнаружить исследований, которые продвинулись бы в этом вопросе. Исследования последних лет так же не внесли ясности в этом вопросе. Имеется неоднозначность и в понимании самого термина «зернограничное плавление» [11]. В ряде работ под зернограничным плавлением понимают плавление области ГЗ, тогда как зерна находятся в твердом состоянии. Иногда под зернограничным плавлением понимают снижение температуры плавления поликристалла в целом, обусловленное наличием межзеренных границ. При теоретических исследованиях плавления используется обычно два подхода – термодинамический и динамический.

В термодинамическом методе определяется разность свободных энергий твердой и жидкой фаз. Для поликристалла объемом V_0 и средним объемом зерна V , свободная энергия для твердого состояния F_T может быть записана следующим образом:

$$F_T = f_T V_0 + \sigma k V^{2/3} n, \quad (6.1.1)$$

где $f_{\text{т}}$ – удельная свободная энергия кристалла, σ – поверхностная энергия ГЗ, $n = V_0/V$ – число зерен в поликристалле, k – коэффициент, учитывающий форму зерна. Для жидкой фазы свободная энергия равна:

$$F_{\text{ж}} = f_{\text{ж}}V_0, \quad (6.1.2)$$

где $f_{\text{ж}}$ – удельная свободная энергия жидкой фазы. При температуре ниже температуры плавления меньшую свободную энергию имеет твердая фаза, следовательно, и устойчивой будет твердая фаза. При температуре выше температуры плавления – наоборот. В точке фазового превращения при температуре ($T = T_{\text{пл}}$) в равновесии находятся обе фазы, что соответствует условию равенства свободных энергий $F_{\text{т}} = F_{\text{ж}}$. Тогда в точке равновесия фаз можно записать $F_{\text{т}} - F_{\text{ж}} = f_{\text{т}}V_0 - f_{\text{ж}}V_0 + \sigma k V^{2/3} n = 0$. Отсюда:

$$f_{\text{т}} - f_{\text{ж}} = \frac{\sigma k}{V^{1/3}}. \quad (6.1.3)$$

Используя линейную аппроксимацию зависимости свободной энергии от температуры вблизи точки плавления, можно принять, что $\Delta f \sim \Delta T$. Тогда получим:

$$\Delta T \sim \frac{\sigma}{R}. \quad (6.1.4)$$

Здесь ΔT – понижение температуры, связанное с размером зерен. Из этой формулы следует, что чем меньше размер зерна, тем ниже температура плавления поликристалла.

В динамическом подходе чаще всего для определения температуры плавления используется критерий Линдемана. Линдеманом было установлено, что при температуре плавления отношение среднеквадратичного отклонения колебаний атомов к размеру атома является постоянной величиной для всех типов кристаллов. Эксперименты показывают, что плавление наступает при достижении величины среднеквадратичного отклонения колебаний атомов 0,1 диаметра атома [424]. ГЗ обладает повышенной потенциальной энергией, поэтому их плавление осуществляется легче при более низких температурах по сравнению с идеальным кристаллом. Другое расположение атомов приводит к тому, что амплитуда

колебаний атомов в области ГЗ при одинаковых температурах будет больше и, следовательно, в соответствии с критерием Линдемана, температура плавления будет достигаться раньше, чем в области зерна. С другой стороны, это противоречит термодинамическим представлениям о равновесии фаз, т.к. после того как произойдет плавление ГЗ, мы будем наблюдать ситуацию когда кристалл будет находиться в равновесии с собственным расплавом при $T < T_{пл}$. Таким образом, в системе будет присутствовать переохлажденная жидкость.

Еще одна проблема, с которой приходится сталкиваться как экспериментаторам, так и теоретикам – как отличить жидкое и твердое аморфные состояния. Электронно-микроскопические наблюдения *in situ*, а также компьютерное моделирование методом молекулярной динамики показывают наличие жидкоподобной прослойки между зернами. Однако, находится данная фаза в твердом или жидком состоянии может быть определено только при использовании механического воздействия. В натурном эксперименте это может быть, например, растяжение или сдвиг бикристалла в процессе нагрева.

6.2 Методика моделирования процесса плавления границ зерен

Нами была предпринята попытка в рамках разработанной модели оценить значение температуры плавления различных границ [425]. При этом мы постарались использовать несколько различных подходов. Первым из них является расчет функции радиального распределения атомов. Хорошо известно, что в жидкостях реализуется такая конфигурация атомов, когда сохраняется ближний порядок их расположения при отсутствии дальнего порядка, что влияет на вид кривой ФРР [426-428]. Кривая для твердого состояния имеет вид дискретного спектра в силу упорядоченного расположения атомов в узлах кристаллической решетки. Для таких сложных дефектов как ГЗ этот спектр ФРР является размытым. Это хорошо видно из рис. 6.2.1, на котором приведена ФРР для ГЗ общего типа, рассчитанная при температуре $T = 0$ К. Цифрами, заключенными в кружок, обозначены пики, соответствующие значению r равному радиусу 1-й, 2-й и т.д. координационных сфер. Рисунок показывает, что даже при

абсолютном нуле температур далеко не все атомы точно находятся на координационных сферах, однако кристалличность сохраняется.

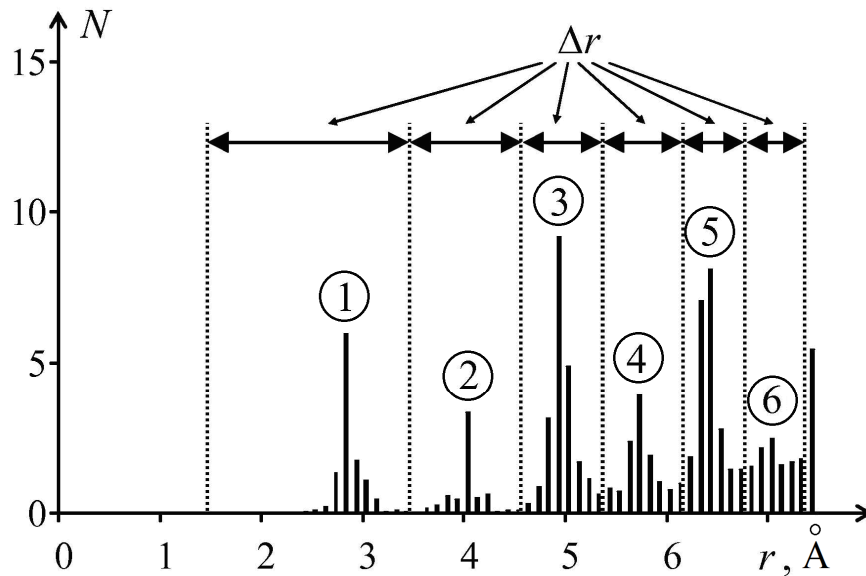


Рис. 6.2.1. Функция радиального распределения

При переходе в жидкое состояние кривая ФРР претерпевает изменения — аморфизация структуры приводит к тому, что, начиная с третьей координационной сферы, значения ФРР практически не меняются. Для отслеживания изменения нами была введена интегральная ФРР, отражающая количество атомов ΔN , находящихся в шаровом слое, границы которого обозначены на рис. 6.2.1 как Δr . Использование такого приема позволило значительно сократить расчетное время проведения эксперимента, и упростило анализ динамики процесса плавления.

Известно, что в аморфном материале присутствует ближний порядок, т.е. при переходе кристалла с ГЦК решеткой в аморфное состояние число ближайших соседей не изменяется [429]. В жидкости также реализуется принцип плотной упаковки, однако, за счет снижения плотности жидкой фазы среднее число ближайших соседей уменьшится [426, 430, 431]. Если в ГЦК решетке координационное число равно 12, то в жидкости оно близко к 11. Это может служить критерием образования жидкой фазы.

На рис. 6.2.2 приведены графики изменения величины ΔN в процессе нагрева монокристалла с равновесным количеством вакансий. Видно (рис. 6.2.2а),

что в процессе нагрева амплитуда осцилляций ΔN уменьшается, однако характер кривых остается похожим. Это свидетельствует о кристаллическом характере структуры кристалла. При температуре 1000 К кривая соответствует расплавленному кристаллу, поскольку значение интегральной ФРП четвертой, пятой и шестой сферы выравниваются. На рис. 6.2.2б представлена динамика изменения интегральной ФРП от температуры.

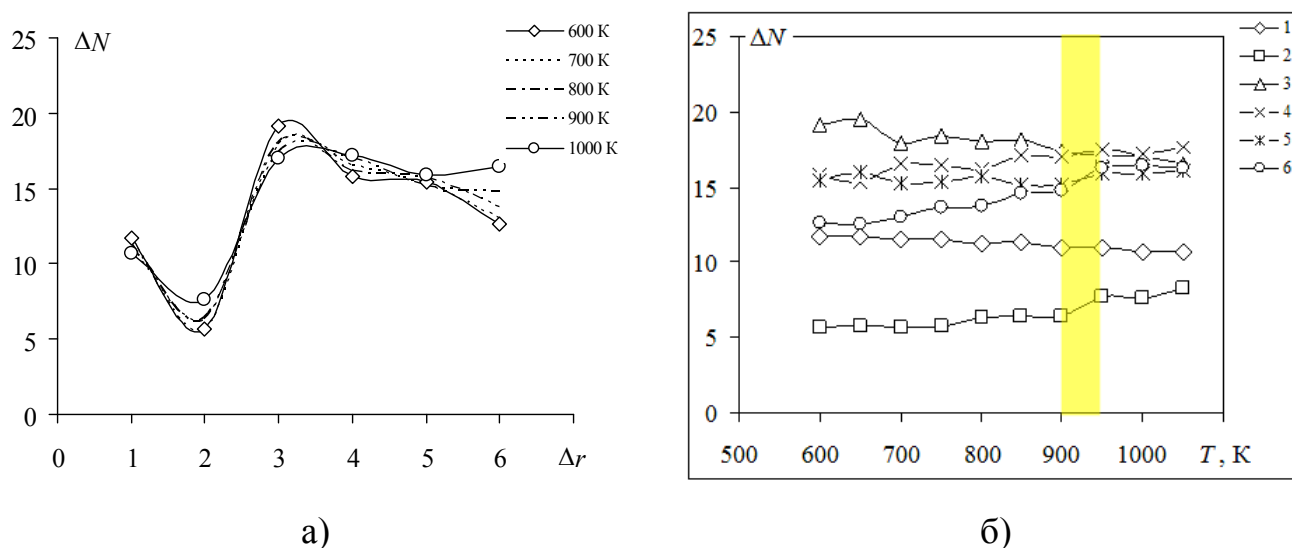


Рис. 6.2.2 Динамика изменения интегральной ФРП в процессе нагрева в толще зерна

Из рисунка видно, что вплоть до температуры 900 К кривая, соответствующая второй координационной сфере, практически горизонтальна. Резкое изменение ΔN_2 заметно между температурами 900 К и 950 К. При этом для первой координационной сферы значение при температуре 900 К оказалось равным 11,25, а при 950 К – 10,81. Для остальных четырех сфер значения становятся практически одинаковыми, что свидетельствует об аморфизации атомной структуры. Таким образом, можно утверждать, что расплав кристалла произошел при температурах между 900 К и 950 К, что согласуется с экспериментальными данными (температура плавления алюминия 933 К [365]).

Другим критерием расплава кристалла можно считать отсутствие потенциального барьера напряжению сдвига. Для этого на разных этапах нагрева кристалла нами проводилось построение энергетических поверхностей. На рис. 6.2.3 приведены эти поверхности при различных температурах

монокристалла с равновесным количеством вакансий. Относительный сдвиг двух половинок монокристалла производился вдоль плоскости (100), а параметры сдвига соответствуют методике, описанной в главе 2. При низкой температуре (600 К) энергетическая поверхность отражает атомную структуру плоскости (100). Признаком аморфизации ГЗ может служить изменение вида энергетических поверхностей [367].

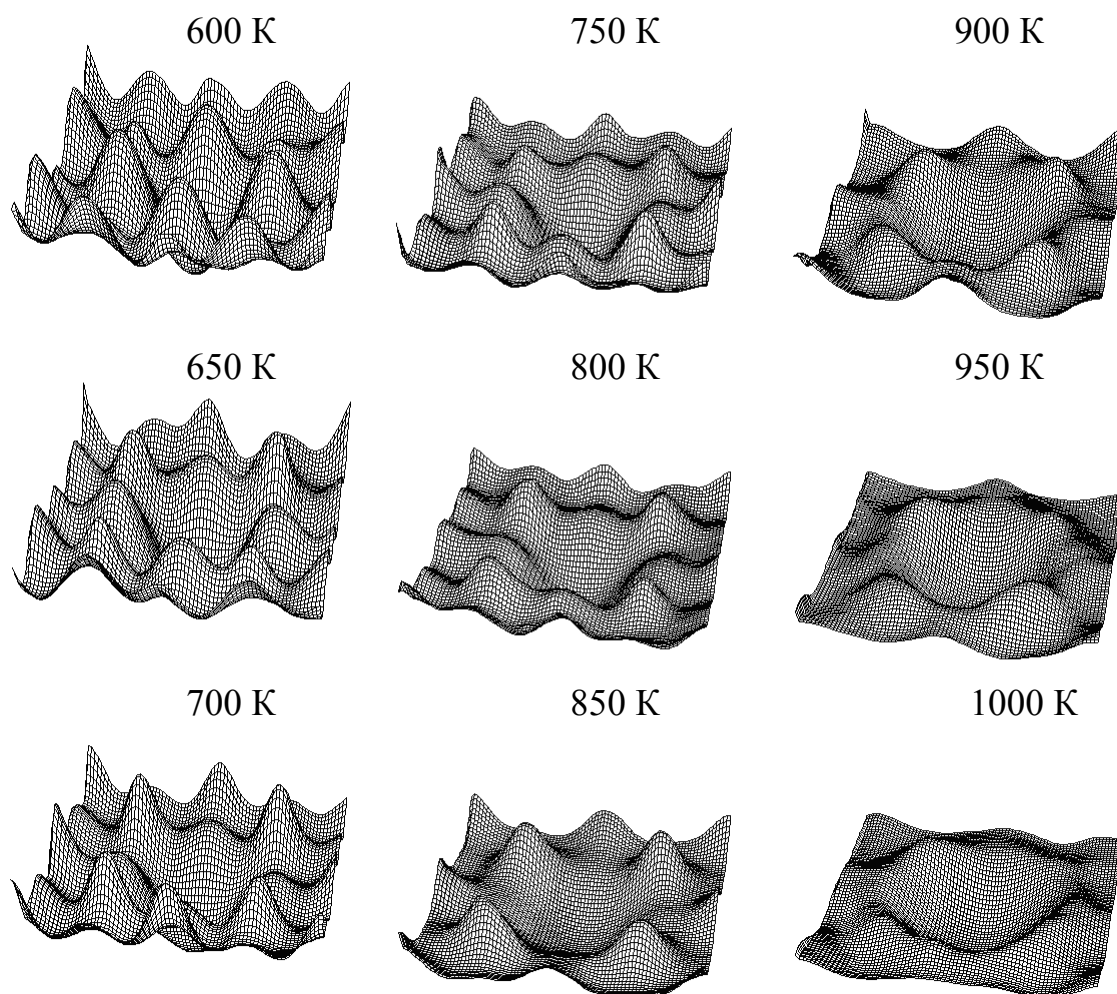


Рис. 6.2.3 Изменение вида энергетических поверхностей в процессе нагрева монокристалла с равновесным количеством вакансий

При плавлении происходит нарушение регулярного расположения атомов. Нетрудно предположить, что вид энергетической поверхности тоже изменится. Отсутствие на ней пиков и выделенных направлений наилегчайшего скольжения будет означать аморфизацию атомной структуры. Видно (рис. 6.2.3), что в

процессе нагрева кристалла происходит уменьшение пиков энергии, соответствующих «наползанию» атомов друг на друга. Для двух поверхностей, соответствующих температурам 950 К и 1000 К, налицо отсутствие кристаллической структуры. Кроме того, в отличие от кристалла, не существует выделенных направлений наилегчайшего скольжения, а на расстоянии равном радиусу первой координационной сферы от точки $R_x = 0$ $R_y = 0$ наблюдается максимум энергии практически во всех направлениях сдвига. Это говорит о том, что нарушается дальний порядок расположения атомов, но сохраняется ближний.

Заметим, что в описанных выше методиках температурные интервалы плавления остаются достаточно широкими (50 К). Еще один способ определения интервала плавления, который был нами использован – по видеоряду атомной структуры кристалла, которая записывалась в avi-файл. Одному кадру видеоряда соответствовал шаг по температуре 10 К. Такой критерий оценки, конечно, покажется достаточно субъективным, но мы оценивали не только визуальный вид видео кадров, но и рассчитывали степень разупорядочения с помощью специальной программы. Суть метода заключалась в том, что, разбив кадр на ячейки, программа отслеживала положение атомов. Размер ячеек был выбран таким, что в одну ячейку мог попасть только один атом. Перебирая атомы, программа определяла сходство в «заселении» ячеек. Если программа фиксировала такое сходство, то расплавления не произошло. Напротив, если такого порядка нет, то кристалл считался расплавленным. Критерием разупорядочения системы может служить значение статистической суммы «заселения» ячеек [424].

На рис. 6.2.4 приведены кадры видеоряда в процессе прогрева монокристалла алюминия с равновесным количеством вакансий. При температурах ниже 900 К не происходит нарушения кристаллической структуры. На рис. 6.2.4а видно появление первых зародышей аморфной фазы. Температура монокристалла при этом составляла 900 К. При повышении температуры области с аморфизированным расположением атомов увеличиваются (рис. 6.2.4б). На рис. 6.2.4в почти весь кристалл за исключением небольшой области в центре

имеет аморфную структуру. Этому кадру соответствует температура 930 К. На следующем кадре (рис. 6.2.4г) такие области отсутствуют. Таким образом, температура плавления по видеоряду оказалась равной $930 \div 940$ К. Данное значение хорошо согласуется с табличными значениями температуры плавления чистого алюминия (например, 932 К или 933 К [430]).

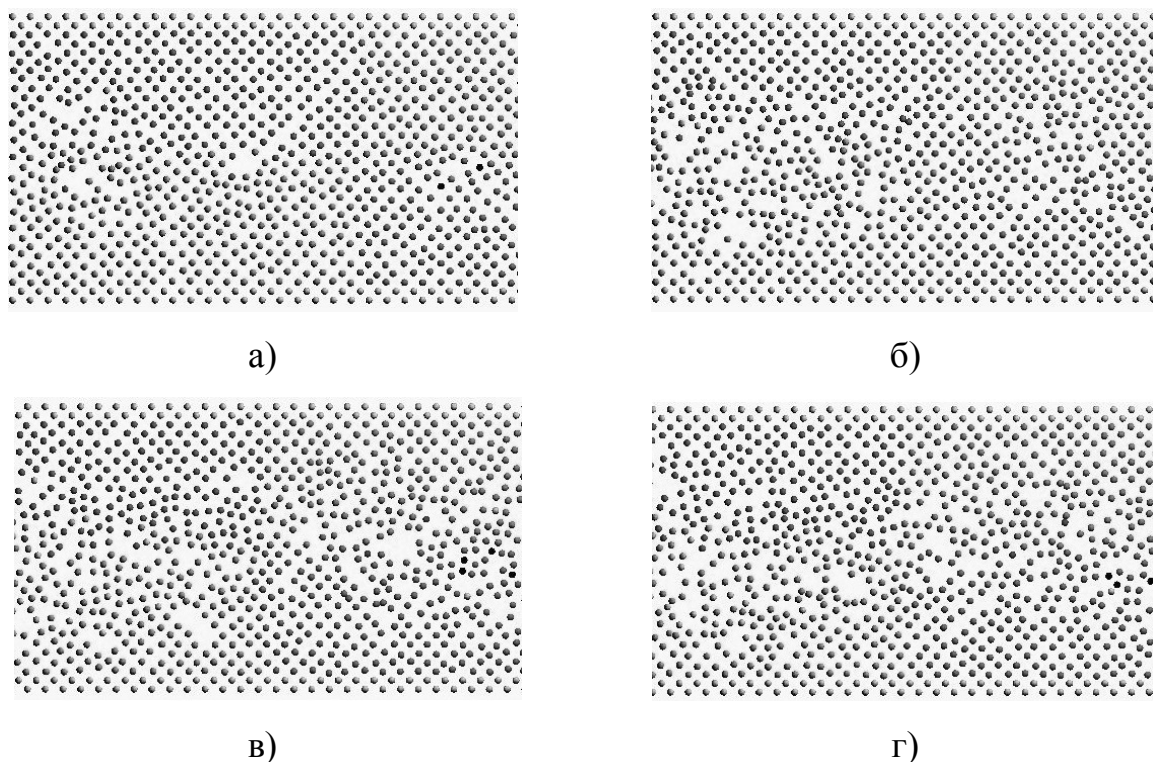


Рис. 6.2.4 Кадры видеоряда в процессе прогрева монокристалла с равновесным количеством вакансий: а) $T = 900$ К; б) $T = 920$ К; в) $T = 930$ К; г) $T = 940$ К

6.3 Устойчивость кристаллической структуры границ зерен при высоких температурах

Расчет температуры плавления индивидуальных ГЗ, выделенных в главе 2 для более детального изучения, приведен ниже. На рисунках 6.3.1-6.3.6 приведены результаты расчетов интегральной ФРП и энергетических поверхностей.

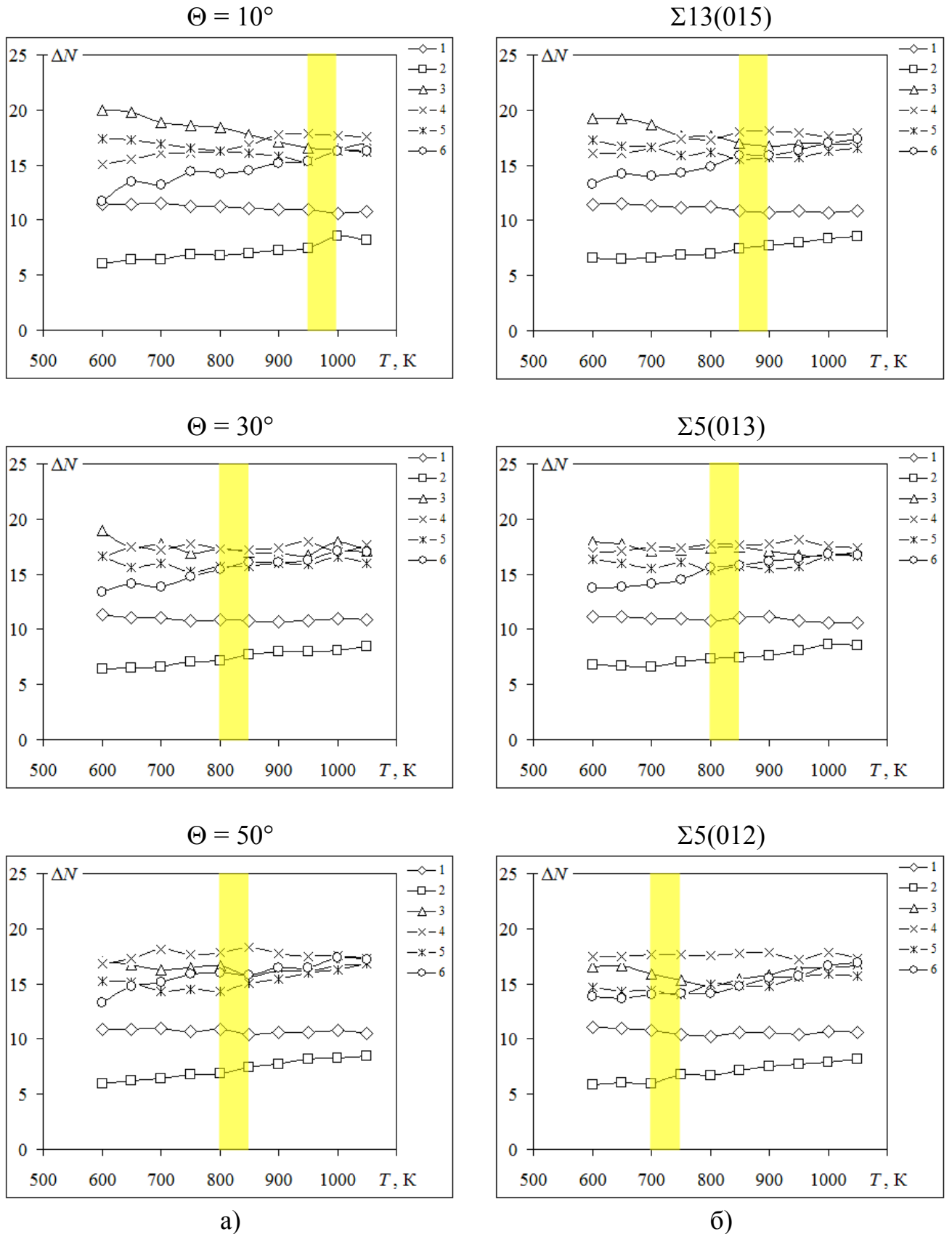


Рис. 6.3.1 Изменение ФРР в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации [100]: а) общие ГЗ; б) специальные ГЗ

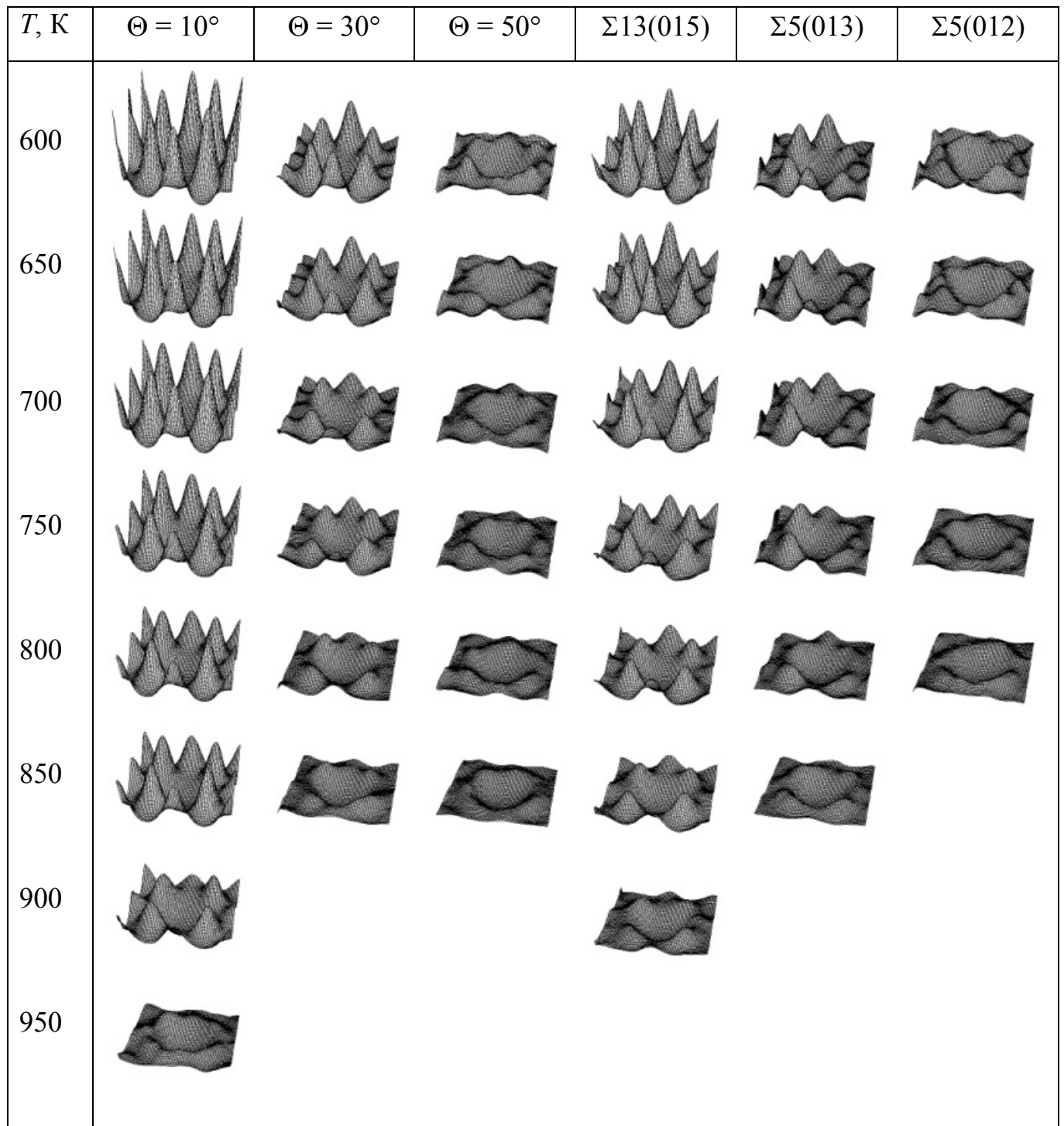


Рис. 6.3.2 Изменение вида энергетических поверхностей в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации [100]

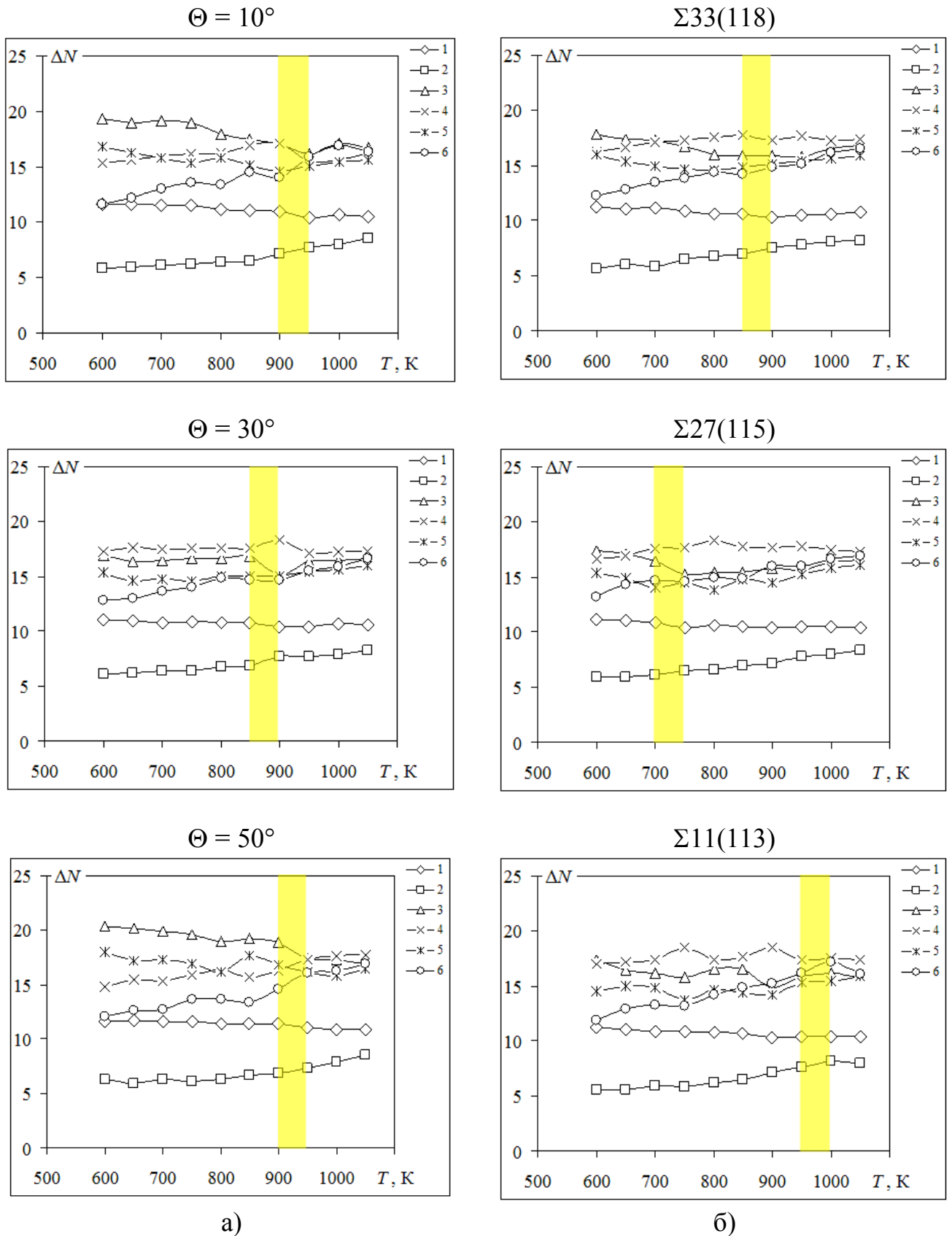


Рис. 6.3.3 Изменение ФРР в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации [110]: а) общие ГЗ; б) специальные ГЗ

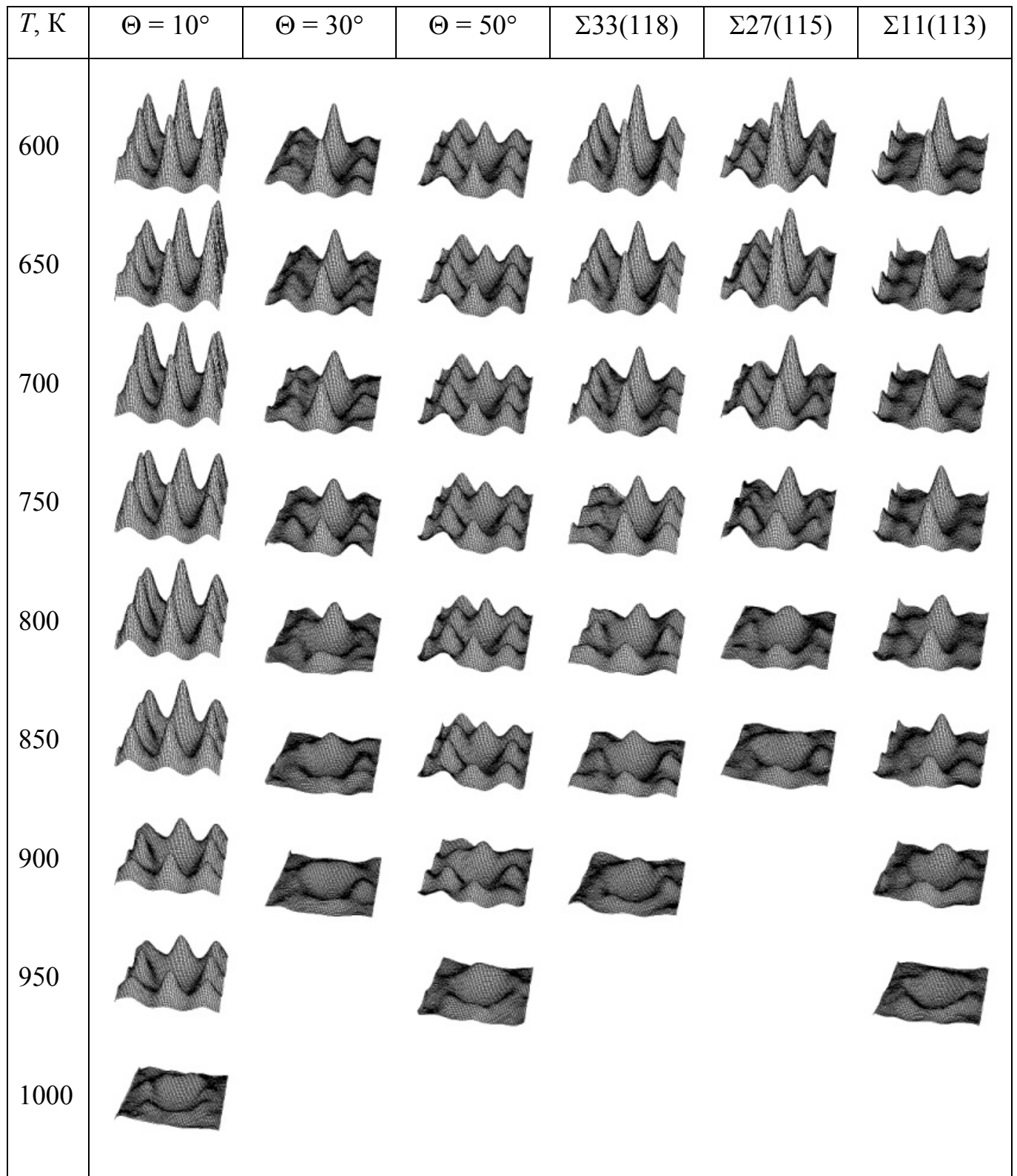
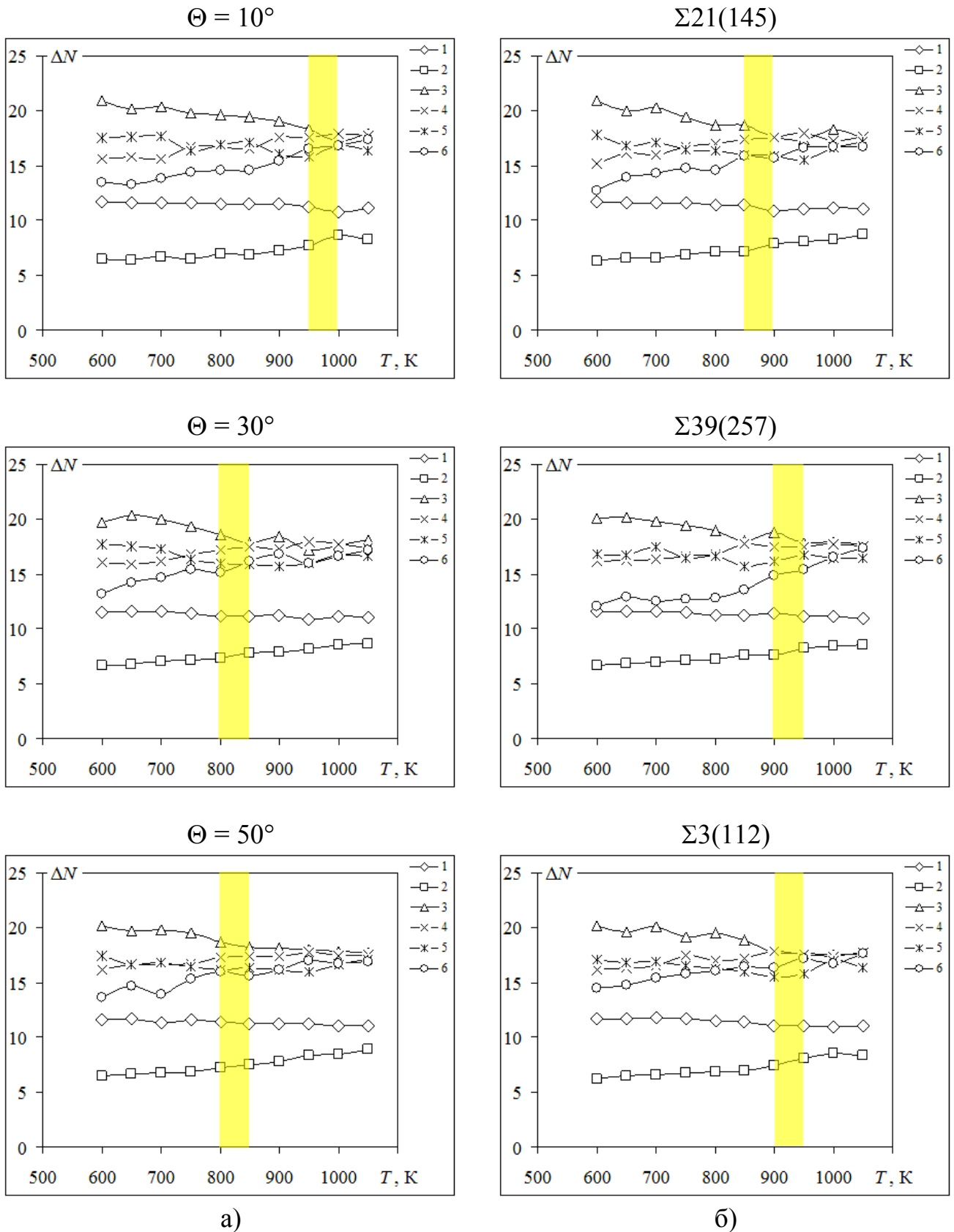


Рис. 6.3.4 Изменение вида энергетических поверхностей в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации $[110]$



а)

б)

Рис. 6.3.5 Изменение ФРР в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации [111]: а) общие ГЗ; б) – специальные ГЗ

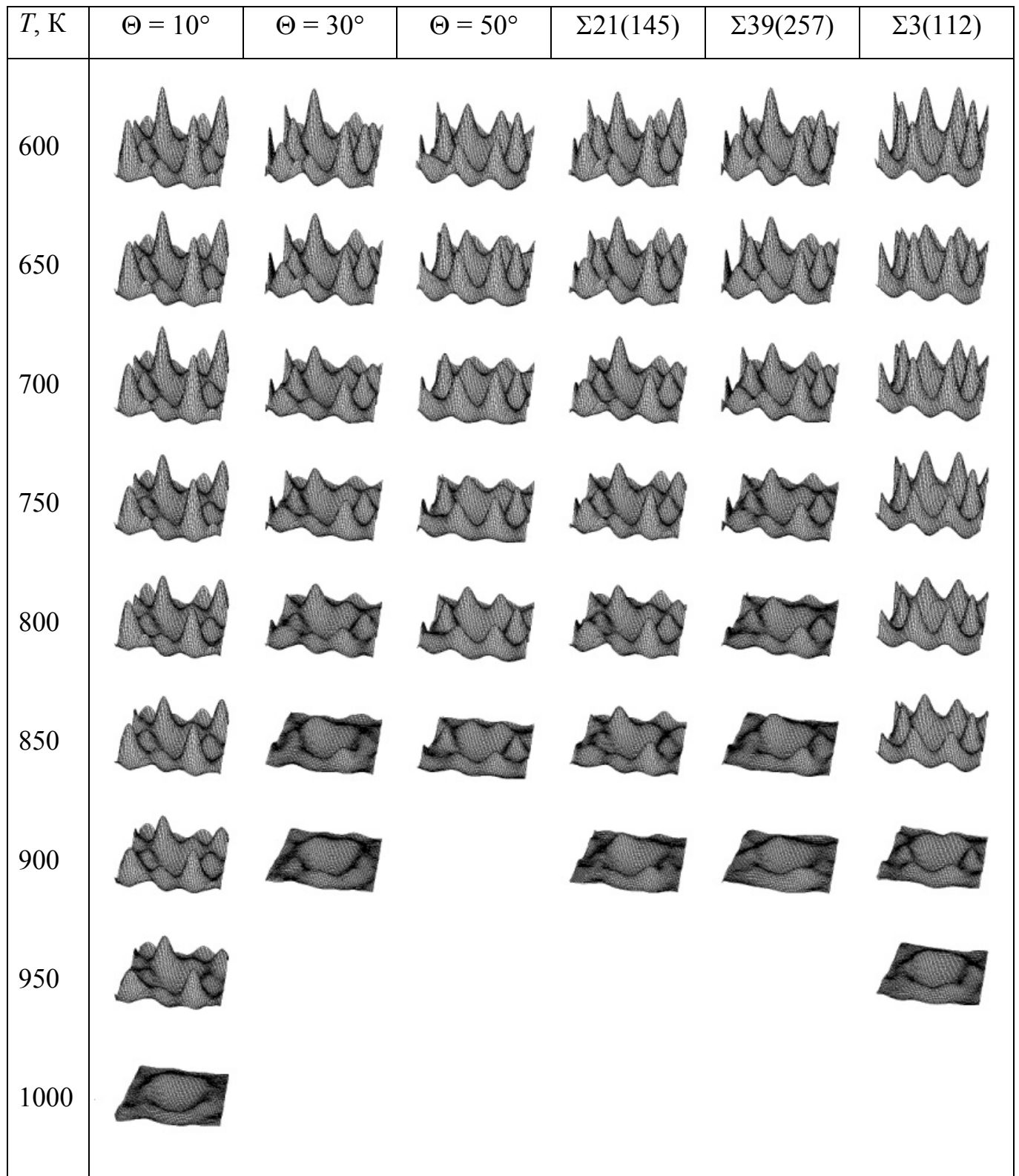


Рис. 6.3.6 Изменение вида энергетических поверхностей в процессе нагрева ГЗ с осью разориентации [111]

Данные по температурным интервалам плавления ГЗ, определенные по интегральной ФРР и энергетическим поверхностям, сведены в табл. 6.3.1. Из таблицы видно, что данные интервалы либо совпадают, либо граничат друг с другом. Третий подход, который был использован для определения температуры плавления, показывает не только интервалы температур, в которых плавится ГЗ. Из рис. 6.2.4 видно, что монокристалл аморфизуется в широкой области, за исключением краев с закрепленными атомами. Для ГЗ характерно то, что ширина аморфной зоны зависит от структуры границы. На рис. 6.3.7 представлены кадры полностью аморфизированных ГЗ.

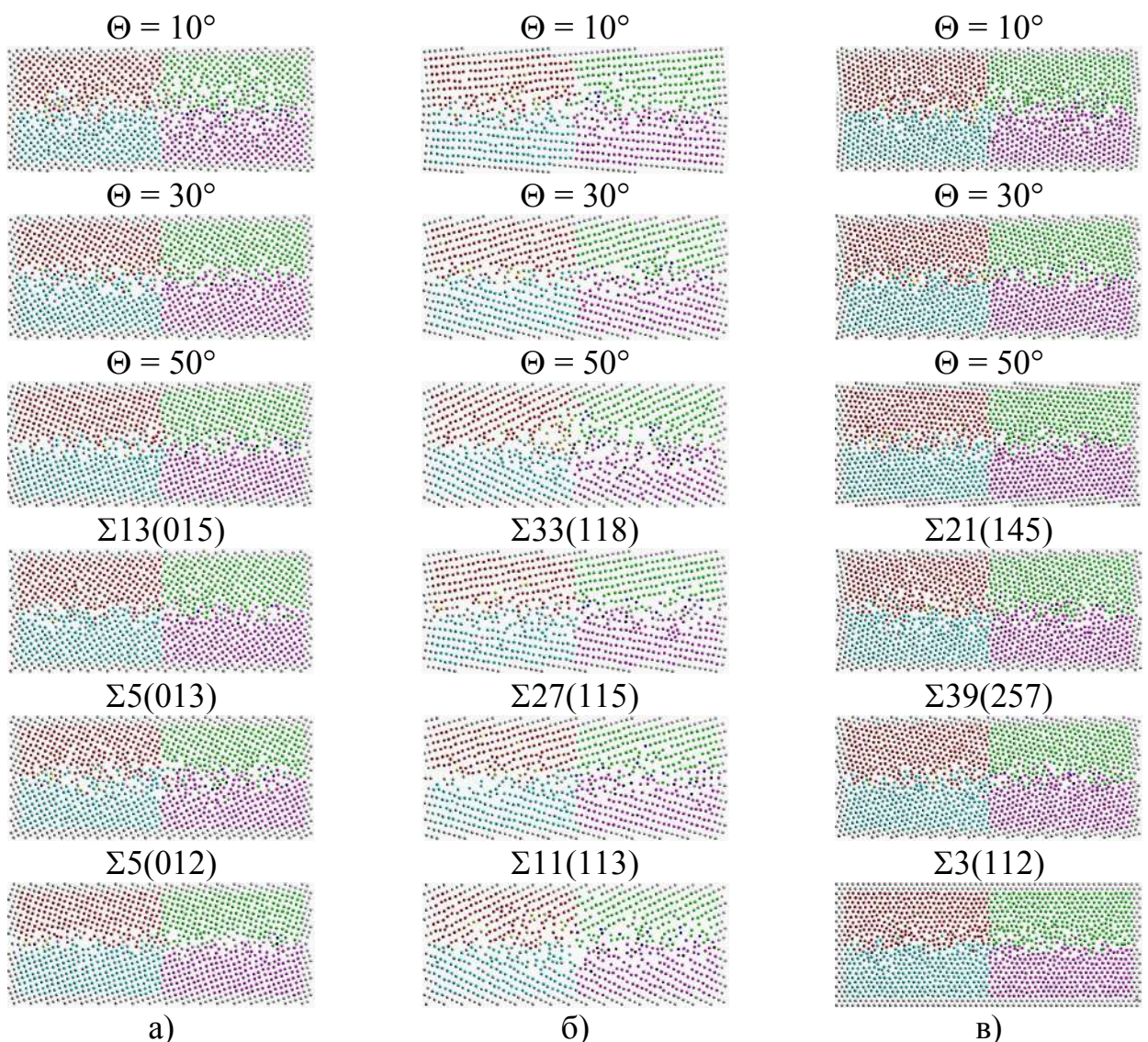


Рис. 6.3.7 Кадры полностью расплавленных ГЗ: а) осью разориентации [111]; б) осью разориентации [111]; в) осью разориентации [111]

Можно выделить ГЗ, в которых плавление происходит в узкой области (менее 2-х параметров решетки) вдоль границы – $\Theta = 50^\circ[100]$, $\Theta = 30^\circ[111]$, $\Theta = 50^\circ[111]$, $\Sigma 13(015)$, $\Sigma 5(012)$, $\Sigma 39(257)$, $\Sigma 3(112)$. Границы, аморфизированная зона которых составляет от двух до четырех параметров решетки – $\Theta = 30^\circ[100]$, $\Theta = 10^\circ[110]$, $\Theta = 30^\circ[110]$, $\Sigma 5(013)$, $\Sigma 33(118)$, $\Sigma 27(115)$, $\Sigma 21(145)$. Меньше всего границ, которые проявляют себя при плавлении подобно монокристаллу. Ширина аморфной зоны здесь больше четырех параметров решетки. К ним относятся ГЗ – $\Theta = 10^\circ[100]$, $\Theta = 50^\circ[110]$, $\Theta = 10^\circ[111]$, $\Sigma 11(113)$.

Табл. 6.3.1 Температурные интервалы плавления ГЗ, полученные в работе

ГЗ	Температурные интервалы плавления ГЗ, К.		
	По ФРР	По энергетическим поверхностям	По видеоряду
Ось разориентации [100]			
10°	950÷1000	900÷950	960÷970 <i>high</i>
30°	800÷850	800÷850	840÷850 <i>middle</i>
50°	800÷850	800÷850	850÷860 <i>low</i>
$\Sigma 13(015)$	850÷900	850÷900	890÷900 <i>low</i>
$\Sigma 5(013)$	800÷850	800÷850	840÷850 <i>middle</i>
$\Sigma 5(012)$	700÷750	750÷800	770÷780 <i>low</i>
Ось разориентации [110]			
10°	900÷950	950÷1000	940÷950 <i>middle</i>
30°	850÷900	850÷900	870÷880 <i>middle</i>
50°	900÷950	900÷950	950÷960 <i>high</i>
$\Sigma 33(118)$	850÷900	850÷900	880÷890 <i>middle</i>
$\Sigma 27(115)$	750÷800	800÷850	870÷880 <i>middle</i>
$\Sigma 11(113)$	950÷1000	900÷950	970÷980 <i>high</i>
Ось разориентации [111]			
10°	950÷1000	950÷1000	990÷1000 <i>high</i>
30°	800÷850	850÷900	850÷860 <i>low</i>
50°	800÷850	800÷850	850÷860 <i>low</i>
$\Sigma 21(145)$	850÷900	850÷900	900÷910 <i>middle</i>
$\Sigma 39(257)$	900÷950	850÷900	920÷930 <i>low</i>
$\Sigma 3(112)$	900÷950	900÷950	930÷940 <i>low</i>
Монокристалл с равновесным количеством вакансий			
нет	900÷950	900÷950	930÷940

В таблице 6.3.1 (последний столбец) приведены результаты определения температуры плавления по видеоряду. В ней же словами *low*, *middle* и *high* обозначена ширина проплавленной зоны. Большинство границ имеют температуру плавления ниже, чем монокристалл с равновесным количеством вакансий. Все малоугловые границы ($\Theta = 10^\circ$) оказались тугоплавкими, т.е. их температура плавления выше, чем у монокристалла. Это, видимо, объясняется дислокационной структурой данных границ. К тугоплавким так же относится специальная ГЗ $\Sigma 11(113)$, стабильное состояние которой соответствует структуре РСУ, а так же граница $\Theta = 50^\circ$, атомная структура которой близка к структуре границы $\Sigma 11(113)$. Только граница $\Sigma 3(112)$ плавится при температуре, сравнимой с температурой плавления монокристалла. Такое значение абсолютно очевидно, т.к. структура этого двойника отличается от структуры идеального кристалла (рис. 3.2.1в) наличием одной плоскости. Самую низкую температуру плавления имеет специальная ГЗ $\Sigma 5(012)$.

6.6 Выводы по главе 6

1. Разработана методика определения температуры плавления ГЗ. Методика опирается на динамику изменения ФРР, относительный сдвиг зерен и динамику перемещения атомов в области ГЗ. Температурные интервалы плавления границ, определенные по разным параметрам, в большинстве случаев совпадают.

2. В соответствии с методикой рассчитаны температурные интервалы плавления девяти специальных ГЗ и девяти ГЗ общего типа. Расчеты показали, что все малоугловые ГЗ и граница $\Sigma 11(113)[110]$ более устойчивы к воздействию температуры. Все остальные границы плавятся при температурах ниже температуры плавления монокристалла с равновесным количеством вакансий.

3. Можно выделить три типа ГЗ с различной шириной проплавленной зоны. Из восемнадцати исследованных границ плавление происходит в узкой области вдоль границы (менее 2-х параметров решетки) у четырех спецграниц и трех ГЗ общего типа. Такое же количество границ имеют зону проплавления от двух до четырех параметров решетки. ГЗ $\Sigma 11(113)$ и три границы общего типа проявляют себя при плавлении подобно монокристаллу с равновесным количеством вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе проведено исследование атомной структуры границ зерен наклона общего и специального типов в ГЦК-металлах. Исследование проводилось методами компьютерного моделирования. Основной целью работы является выявление закономерностей перестройки атомной структуры границ в широком интервале температур. В соответствии с этой целью в работе изучались структурные перестройки ГЗ, процессы поглощения решеточных вакансий, зернограничная самодиффузия, процесс плавления по границам зерен и влияние межзеренных границ на устойчивость зародышей зерен (нанокластеров) металлов.

По результатам работы были сделаны следующие выводы.

1. Разработана новая структурно-вакансионная модель ГЗ наклона в металлах. Определены критерии построения стабильной атомной структуры ГЗ.

2. Структура ГЗ можно быть представлена чередованием не более двух базовых структурных элементов. Определены атомные конфигурации базовых структурных элементов.

3. Границы зерен могут существовать в двух состояниях – с распределенными и с локализованными зернограничными вакансиями. Переход границы из стабильного состояния с локализованными вакансиями к состоянию с распределенными вакансиями осуществляется с преодолением потенциального барьера. Обнаружены устойчивые метастабильные состояния ГЗ, возникающие вследствие поглощения и испускания вакансий.

4. Эффективность общих границ зерен как стоков и источников вакансий на порядок выше, чем специальных ГЗ. Обнаружена асимметрия процесса поглощения и испускания вакансий – генерация вакансий сопровождается большим повышением энергии ГЗ, чем при их поглощении.

5. Энергия ГЗ локализована в тонком слое вблизи геометрической плоскости границы. Распределение энергии имеет периодический характер, соответствующий структуре ГЗ. По энергетическим профилям локальной энергии определена энергетическая ширина ГЗ.

6. Энергия малоугловых ГЗ ($\Theta < 15^\circ$) монотонно возрастает с ростом угла разориентации. Энергия большеугловых ГЗ не зависит от угла разориентации. Большинство специальных ГЗ не являются выделенными на энергетической кривой. Количество энергетически выделенных границ составляет от одной до трех специальных ГЗ на каждую ось разориентации в зависимости от материала.

7. Взаимодействие решеточных вакансий с ГЗ носит в целом статистический характер. С ростом расстояния до границы вероятность захвата вакансии уменьшается линейно, а средняя скорость миграции захваченных вакансий – экспоненциально. Радиус захвата вакансий границами зерен увеличивается с ростом температуры, а внешний вид области захвата зависит от типа границ и определяется видом области напряжений растяжения-сжатия ГЗ. Выявлено четыре типа границ различным образом взаимодействующих с решеточными вакансиями: ГЗ с дислокационной структурой, в которой вакансии взаимодействуют преимущественно с ядрами дислокаций; ГЗ с нерегулярной структурой – взаимодействие происходит с наиболее напряженными участками границы; ГЗ с регулярной структурой – взаимодействие осуществляется по всей поверхности ГЗ; высококогерентные границы, которые практически не являются стоками вакансий. В результате захвата вакансий на границах зерен могут образовываться нанопоры.

8. Определены преимущественные механизмы самодиффузии и доминирующие направления перемещения атомов. Диффузия атомов в малоугловых границах проходит по трубочному механизму. С увеличением угла разориентации в зависимости от структуры ГЗ преобладает вакансионный механизм, либо миграция атомов по зернограничным вакансиям. Показано, что перескоки атомов при температурах $0,5 \div 0,6 T_{пл}$ имеют выделенные направления, а с увеличением температуры меняются в сторону хаотической составляющей.

9. Зависимости Аррениуса в зависимости от типа ГЗ имеют по одному, два или три линейных участка. Определены параметры зернограничной диффузии. Изменение наклона аррениусовских зависимостей связано со сменой механизма диффузии в результате перестройки ГЗ. Значение энергии активации

зернограничной диффузии в 2-3 раз ниже энергии активации самодиффузии в монокристалле с равновесным количеством вакансий.

10. Разработана методика определения температуры плавления ГЗ. Методика опирается на динамику изменения ФРР, относительный сдвиг зерен и динамику перемещения атомов в области ГЗ. В соответствии с методикой рассчитаны температурные интервалы плавления девяти специальных ГЗ и девяти ГЗ общего типа. Малоугловые ГЗ и граница $\Sigma 11(113)[110]$ более устойчивы к воздействию температуры. Все остальные границы плавятся при температурах ниже температуры плавления монокристалла с равновесным количеством вакансий. Ширина расплавленной зоны колеблется от очень узкой (менее 2-х параметров решетки) до очень широкой (более 4 параметров решетки).

1. Lejcek P., Hofmann S. Thermodynamics and structural aspects of grain boundary segregation // *Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci.*. – 1995. – V.20, N1. – P.1-85
2. Rohrer G.S., Affatigato M., Backhaus M., Bordia R.K., Chan H.M., Curtarolo S., Demkov A., Eckstein J.N., Faber K.T., Garay J.E., Gogotsi Y., Huang L., Jones L.E., Kalinin S.V., Lad R.J., Levi C.G., Levy J., Maria J.-P., Mattos L. Jr., Navrotsky A, Orlovskaya N., Pantano C., Stebbins J.F., Sudarshan T.S., Tani T., Weilaa K.S. Challenges in ceramic science: A report from the workshop on emerging research areas in ceramic science // *J. Am. Ceram. Soc.* –2012. – V.95, N12. – P.3699–3712
3. Cahn J. Transitions and phase equilibria among grain boundary structures // *J. Phys. Colloq.* – 1982. – V.43, C6. P.C6-199-C6-213
4. Rosenhain W., Archbutt W.S.L. The intercrystalline cohesion of metals // *J. Inst. Met.*. – 1913. – V.10. – P.119-139
5. Kronberg M.L., Wilson F.N. Structure of high angle grain boundaries. // *Trans. AIME.* – 1949. – V.185. – P.506-508
6. Smith D.A., Vitek V.V., Pond R.C. Computer simulation of symmetrical high angle boundaries in aluminium // *Acta Metall.* – 1977. – V.25, №5. – P.475-483
7. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 322 с.
8. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. – М.: Metallurgiya, 1972. – 160 с.
9. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Metallurgizdat, 1975. – 375 с.
10. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Metallurgiya, 1980. – 156 с.
11. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Metallurgiya, 1986. – 224 с.
12. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Metallurgiya, 1987. – 216 с.

13. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых металлах. – М.: Наука, 1987. – 158 с
14. Ke T.S. A grain boundary model and mechanism of viscous intercrystalline slip // J. Appl. Phys. – 1949. – V.20, N3. – P.274-282
15. Ashby M.F., Spaepen F., Williams S. The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra // Acta Metall. – 1978. – V.26, N11. – P.1647-1664
16. Read W.T., Shockley W.. Dislocation models of crystal grain boundaries. // Phys. Rev. – 1950. – V.78, N3 – P.275-289
17. Рид В. Дислокации в кристаллах: Пер. с англ. – М.: Изд-во ИЛ, 1957. – 254 с.
18. Chalmers B. Progress in metal physics. // Pergamon Press, Ltd. L., 1952. – V.3. – 334 p.
19. Коттрелл А.Х. Теория дислокаций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 96 с.
20. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности. – М.: Изд-во МГУ, 1968. – 538 с.
21. Shekhawat A., Ophusd C., Ritchieac R.O. A generalized Read-Shockley model and large scale simulations for the energy and structure of graphene grain boundaries // RSC Adv. – 2016. – V.6, N50. – P.44489-44497
22. Cheng T., Fang D., Yang Y. The temperature dependence of grain boundary free energy of solids // J. Appl. Phys. – 2018. – V.123, N8. – P.085902
23. Van der Merwe J.H. On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries. // Proc. Phys. Soc. A – 1950. – V.63, N6. – P.616-637.
24. Li J.C.H. High-angle tilt boundary - a dislocation core model //J. Appl. Phys. – 1961. – V.32, N3. – P.525-541
25. Li J.C.H. Disclination model of high angle grain boundaries // Surface Science. – 1972. – V.31, N1. – P.12-26.
26. Ли Дж. Некоторые свойства дисклинационной структуры границ зерен / В кн.: Атомная структура межзеренных границ (НФТТ). Вып. 8. – М.: Мир, 1978. – С.114-125.

27. Владимиров В.И., Герцман Б.Ю., Назаров А.А., Романов А.Е. Энергия границ зерен в дисклинационной модели / Препринт, 1150. – Л.: Физ.-тех. инст. АН СССР, 1987. – 28с.
28. Валиев Р.З., Владимиров В.И., Герцман В.Ю., Назаров А.А., Романов А.Е. Дисклинационно-структурная модель и энергия границ зерен в металлах с ГЦК решеткой // ФММ. – 1990. – №3. – С.31-39
29. Микаелян К. Н., Овидько И. А., Романов А. Е. Дисклинации в квазипериодических межзеренных границах наклона // ФММ. – 2000. – Т.90, №3. – С.16-22
30. Андреева А.В., Фионова Л.К. Низкоэнергетические ориентации границ зерен в алюминии. // ФММ. – 1981. – Т.52, №3. – С.593-602
31. Орлов А.Н. Геометрические и энергетические аспекты атомной структуры межзеренных границ / В кн.: Атомная структура межзеренных границ (НФТТ). Вып. 8. – М.: Мир, 1978. – С.5-23
32. Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. – Berlin: Springer Verlag. – 1970. – 368 p
33. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Анализ дефектов кристаллического строения симметричной границы наклона // ФТТ. – 1975. – Т.17, №6. – С.1662-1670
34. Рыбин В.В., Перевезенцев В.Н. Общая теория зернограницных сдвигов // ФТТ. – 1975. – Т.17, №11. – С.3188-3193
35. Weins M.J., Gleiter H., Chalmers B. Computer calculations of the structure and energy of high-angle grain boundaries // J. Appl. Phys. – 1971. – V.42, N7. – P.2636-2645
36. Hasson G., Boos J.Y., Herbeuval J., Biscondi M., Goux E.C. Theoretical and experimental determination of grain boundary structures and energies: correlation with various experimental results // Surface Science.–1972.–V.31, N1. –P.115-137
37. Guyot P, Simon J.P. Symmetrical high angle tilt boundary energy calculation in aluminium and lithium // Phys. Status Solidi A. – 1976. – V.38, N1. – P.207-216

38. Hasson G.C., Goux C. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination // *Scripta Metall.* – 1971. – V.5, N10. – P.889-894
39. Bristowe P.D., Crocker A.G. A computer simulation study of the structures of twin boundaries in body-centered cubic crystals // *Phil. Mag.* – 1975. – V.31, N5. – P.503-517.
40. Brandon D.G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M.S. A field ion microscope study of atomic configuration at GB // *Acta Metall.* – 1964. – V.12, N7. – P.813-821.
41. Harrison R.I., Bruggeman G.A., Bishop G.H. Computer simulation method applied to grain boundaries / In *Grain Boundary Structure and Properties*. Eds. Chadwick G.A., Smith D.A., L.- N.-Y., San-Francisco: Academic Press, 1976. – P.45-91
42. Tarnow E., Bristowe P.D., Joannopoulos J.P., Payne M.C. Predicting the structure and energy of a grain boundary in germanium // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V.1, N2. – P.327-333
43. Najafabadi R., Srolovitz D.J. Lesar R. Thermodynamic and structural properties of [001] twist boundaries in gold // *J. Mater. Sci.* – 1991. – V.6, N5. – P.999-1010
44. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in fcc metals-I. Boundaries on the (111) and (100) planes // *Acta Metall.* – 1989. – V.37, N7. – P.1983-1993
45. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in fcc metals. III. Symmetrical tilt boundaries // *Acta Metall.* – 1990. – V.38, N5. – P.781-790
46. Wolf D. Correlation between the energy and structure of grain boundaries in bcc metals. 1. Symmetrical boundaries on the (110) and (100) planes // *Phil. Mag. B.* – 1989. – V.59, N6. – P.667-680
47. Wolf D. Correlation between the energy and structure of grain boundaries in bcc metals. II. Symmetrical tilt boundaries // *Phil. Mag. A.* – 1990. – V.62, N4. – P.447-464
48. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in fcc metals. IV. Asymmetrical twist (general) boundaries // *Acta Metall.* – 1990. – V.38, N5. – P.791-798

49. Wolf D. A broken-bond model for grain boundaries in face-centred cubic metals // J. Appl. Phys. – 1990. – V.68, N7. – P.3221-3236
50. Wolf D. Structure and energy of general grain boundaries in bcc metals // J. Appl. Phys. – 1991. – V.69, N1. – P.185-196
51. Marukawa K. Re-examination of the structures of plane faults in bcc metals // Jpn. J. Appl. Phys. – 1980. – V.19, N3. – P.403-408
52. Campbell G.H., Foiles S.M., Gumbsch P., Ruhle M., King W.E. Atomic structure of the (310) twin in niobium: experimental determination and comparison with theoretical predictions // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V.70, N4. – P.449-452
53. Marinopoulos A.G., Vitek V., Carlsson A.E. Significance of non-central forces in atomistic studies of grain boundaries in bcc transition metals // Phil. Mag. A. – 1995. – V.72, N5. – P.1311-1330
54. Bacia M., Morillo J., Penisson J.M., Pontikis V. Atomic structure of the $\Sigma=5$, (210) and (310), [001] tilt axis grain boundaries in Mo: a joint study by computer simulation and high-resolution electron microscopy // Phil. Mag. A. – 1997. – V.76, N5. – P.945-963
55. Brokman A., Bristowe P. D., Balluffi R. W. Computer simulation study of the structure of vacancies in grain boundaries// J. Appl. Phys. – 1981, – V.52, N10. – P.6116-6127
56. Chen L.-Q., Kalonji G. Finite temperature structure and properties in NaCl. A molecular dynamics study // Phil. Mag. A. – 1992. – V.66, N1. – P.11-26
57. Majid I., Bristowe P.D. An X-ray diffraction and computer simulation study of [111] twist boundaries in gold // Phil. Mag. A. – 1992. – V.66, N1. – P.73-78
58. Farkas D., Savino E.J., Chidambaram P. Oscillatory relaxations in (111) planar defects in Ni₃Al // Phil. Mag. A. – 1989. – V.60, N4. – P.433-446
59. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Kustov S.L., Sverdlova E.G., Grakhov E.L. Computer modeling of grain boundaries in Ni₃Al // Comput. Mater. Sci. – 1998. – V.10, N1-4. –P.436-439

60. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Grakhov E.L., Kustov S.L., Sverdlova E.G. Properties of tilt grain boundaries in ordered alloys // *Nanostruct. Mater.* – 1998. – V.10, N3. – P.485-492
61. Starostenkov M.D., Dem'yanov B.F., Kustov S.L., Grakhov E.L. Symmetric $\Sigma = 5$ tilt boundaries in the Ni₃Fe alloy // *Phys. Met. Metalloved.* – 1998. – V.85, N5. – P.530-535
62. Dem'yanov B.F., Grakhov E.L., Starostenkov M.D. Interaction of vacancies with special grain boundaries in aluminum // *Phys. Met. Metalloved.* – 1999. – V.88, N3. – P.243-248
63. Демьянов Б.Ф., Грахов Е.Л., Старостенков М.Д. Взаимодействие вакансий со специальными границами зерен в алюминии // *ФММ.* – 1999. – Т.88, №3. – С.37-42
64. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Кустов С.Л., Векман А.В., Свердлова Е.Г., Грахов Е.Л. Структура и свойства границ зерен наклона [100] в металлах и упорядоченных сплавах // *Вестник АлтГТУ.* – 1999. – №1. – С.67-82
65. Starostenkov M.D., Dem'yanov B.F., Vekman A.V. Low-angle grain boundaries in an ordered CuAu alloy // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2001. V.16, N4. – P.645-652 (Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Малоугловые границы зерен в упорядоченном сплаве CuAu // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* – 2000. – № 4. – С. 54-58)
66. Starostenkov M.D., Demyanov B.F., Weckman A.V. Influence of a misorientation angle on an energy of the symmetric grain boundary in fcc metals // *Acta Metall. Sin.* – 2000. – V.13, №2. – P.540-545
67. Vekman A.V., Demyanov B.F., Starostenkov M.D. Orientational dependence of the grain-boundary energy in metals with a body-centered cubic lattice // *Steel in Translation.* – 2001. – V.31, N2. – P.54-58 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Ориентационная зависимость энергии границ зерен в

- металлах с объемноцентрированной кубической решеткой // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2001. – № 2. – С.39-42)
68. Луговская Е.И., Мазилова Т.И., Михайловский И.М.. Осцилляции атомной плотности в окрестности симметричных границ зерен в металлах // ФТТ. – 2001. – Т.43, вып.6. – С.965-967
69. Бачурин Д.В., Мурзаев Р.Т., Назаров А.А. Атомное компьютерное и дисклинационное моделирование границ наклона [001] в никеле и меди // ФММ. – 2003. – Т.96, №6. – С.11-17
70. Бачурин Д.В., Назаров А.А. Влияние относительного сдвига под действием внешнего напряжения на структуру и энергию границы наклона $\Sigma=5(210)[001]$ в никеле // ФММ. – 2004. – Т.98, №1. – С.14-20
71. Мурзаев Р.Т., Назаров А.А. Энергия образования вакансий в границах наклона [001] в никеле: компьютерное моделирование // ФММ. – 2005. – Т.100, №3. – С.32-38
72. Мурзаев Р.Т., Назаров А.А. Энергия активации миграции вакансии в границах наклона [001] в никеле // ФММ. – 2006. – Т.101, №1. – С.96-102
73. Липницкий А.Г., Иванов А.В., Колобов Ю.Р. Исследование зернограничных напряжений в меди методом молекулярной статики // ФММ. – 2006. – Т.101, №3. – С.330-336
74. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Механизмы диффузии по границам зерен в двумерных металлах // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.31, вып.15. – С.44-48
75. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д.. Механизмы структурной трансформации вблизи границ зерен в ГЦК металлах в условиях деформации // ФПСМ. – 2005. – Т.2, №3. – С.46-50.
76. Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Синяев Д.В., Полетаев Г.М., Громов В.Е., Попов В.А., Коваленко В.В., Краснов В.Ю.. Механизмы диффузии атомов вблизи границ зерен наклона в интерметаллиде Ni_3Al при одноосной деформации сжатия-растяжения // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – №11. – С.10-13

77. Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Синяев Д.В., Ракитин Р.Ю., Пожидаева О.В.. Особенности зернограничной диффузии в сплаве Ni₃Al // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2008. – № 34-35. – С.138-142
78. Hyde B., Farkas D. and Caturla M.J. Atomistic sliding mechanisms of the $\Sigma=5$ symmetric tilt grain boundary in bcc iron // Phil. Mag. –2005. – V.85, N.32. – P.3795–3807
79. Lim A.T., Haataja M., Cai W., Srolovitz D.J. Stress-driven migration of simple low-angle mixed grain boundaries // Acta Mater. – 2012. – V.60, N3 – P.1395–1407
80. Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Коржавый П.А., Горностырев Ю.Н. Моделирование методом Монте-Карло кинетики распада и образования выделений на границах зерен общего типа в разбавленных ОЦК-сплавах Fe–Cu // Физика твердого тела. – 2017. – Т.59, №1. – С.103-109
81. Cahn J. W., Mishin Y. and Suzuki A. Duality of dislocation content of grain boundaries // Phil. Mag. – 2006. – V.86, N25-26. – P.3965-3980
82. Suzuki A., Mishin Y. Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // Interface Science. – 2003. – V.11, N1. – P.131–148
83. Tschopp M.A., McDowell D.L. Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium // Phil. Mag. – 2007. – V.87, N.25. – P.3871–3892
84. Wang J., Beyerlein I.J. Atomic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2012. – V.20. – P.024002
85. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 366 с.
86. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
87. Жукова Т.И., Фионова Л.К. Исследование ориентационной зависимости энергии специальных границ зерен. // ФТТ. – 1983. – Т.25, вып.3. – С.826-832
88. Копецкий Ч.В., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых металлах с кубической решеткой // Поверхность. – 1984. – №2. – С.5-30

89. Гопеев А.К., Ионов А.М., Копецкий Ч.В., Фионова Л.К. Образование поверхностного рельефа в ниобии при электропереносе // Изв. АН СССР. Металлы. – 1980. – №1. – С.55-57
90. Mori T., Miura H., Tokita T., Haji J., Kato M. Determination of the energies of [001] twist boundaries in Cu with the shape of boundary SiO₂ particles // Phil. Mag. Lett. – 1988. – V.58, N1. – P.11-15
91. Miura H., Kato M., Mori T. Temperature dependence of the energy of Cu [110] symmetrical tilt grain boundaries // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – V.13, N1. – P.46-48
92. Херрманн Г., Глейтер Г., Бэро Г. Исследование границ малой энергии в металлах методом спекания // Атомная структура межзеренных границ под ред. А.Н. Орлова. – М., 1978. – С.180-197
93. Kuhn H., Baero G., Gleiter H. On the energy-misorientation relationship of grain boundary. // Acta Metall. – 1979. – V.27, N6. – P.959-965
94. Wang G.J., Sutton A.P., Vitek V. A computer simulation study of <100> and <111> tilt boundaries: the multiplicity of structures // Acta Metall. – 1984. – V.32, N7. – P.1093-1104
95. Chen S.P., Srolovitz D.J., Voter A.F. Computer simulation on surfaces and [001] symmetric tilt grain boundaries in Ni, Al, and Ni₃Al. // J. Mater Res. – 1989. – V.4, N1. – P.62-77
96. De Hosson J.Th.M., Vitek V. Atomic structure of (111) twist grain boundaries in f.c.c metals // Phil. Mag. A. – 1990. – V.61, N2. – P.305-327
97. Rittner J.D., Seidman D.N. <110> symmetric tilt grain-boundary structures in fcc metals with low stacking-fault energies // Phys. Rev. B. – 1996. – V.54, N10. – P.6999-7015
98. Homer E.R., Foiles S.M., Holm E.A., Olmsted D.L. Phenomenology of shear-coupled grain boundary motion in symmetric tilt and general grain boundaries // Acta Mater. – 2013. – V.61, N4. – P.1048-1060

99. Talaei M.S., Nouri N., Ziaei-Rad S. An Optimized Approach for Computing Coincidence-Site-Lattice Grain Boundary Energy // *Comput. Condens. Mater.* – 2019. – V.19. – e00363
100. Yanga L., Laia Ch., Lia S. Atomistic simulations of energies for arbitrary grain boundaries. Part II: Statistical analysis of energies for tilt and twist grain boundaries // *Comput. Mater. Sci.* – 2019. – V.162. – 268-276
101. Орлов Л.Г., Скакова Т.Ю. Электронномикроскопическое исследование границ зерен // *ФММ.* – 1978. – Т.46, №2. – С.404-412
102. Рыбин В.В., Титовец Ю.Ф., Теплитский Д.М., Золотаревский Н.Ю. Статистика разориентировок зерен в молибдене. // *ФММ.* – 1982. – Т.53, №3. – С.544-553
103. Рыбин В.В., Титовец Ю.Ф., Козлов А.Л. Статистическое исследование эволюции ансамблей границ зерен в процессе рекристаллизации алюминия. // *Поверхность.* – 1984. – №10. – С.107-116
104. Saylor D.M., Morawiec A., Rohrer G.S. Distribution of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters // *Acta Mater.* – 2003. – V.51, N13. – P.3663-3674
105. Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С. Термическая стабильность и области существования специальных границ зерен // *Поверхность.* – 1986. – №10. – С.5-14
106. Герцман В.Ю., Даниленко В.Н., Валиев Р.З. Распределение разориентировок зерен в мелкозернистом нихrome // *ФММ.* – 1989. – Т.68, №2. – С.148-152
107. Рыбин В.В., Титовец Ю.Ф., Козлов А.Л., Литвинов Е.Н. О соотношении между физически выделенными (специальными) границами и границами мест совпадения // *ФТТ.* – 1989. – Т.68, вып.5. – С.923-930
108. Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В. Изменение кристаллографической структуры границ зерен при фазовом переходе порядок-беспорядок в сплаве Ni_3Fe // *Изв. ВУЗов. Физика.* – 1992. – №7. – С.3-10
109. Фионова Л.К.. Специальные границы зерен в равновесной структуре поликристаллического алюминия // *ФММ.* – 1979. – Т.48, №.5. – С.998-1003

110. Фионова Л.К. Энергия специальных границ зерен отклоненных от когерентного положения // ФММ. – 1983. – Т.56, №1. – С.41-46
111. Копецкий Ч.В., Фионова Л.К. Специальные границы зерен в металлах с различным содержанием примесей // Поверхность. – 1984. – №7. – С.56-63
112. Фионова Л.К., Лисовский Ю.А. О распределении границ зерен по разориентировкам в поликристаллических материалах с кубической решеткой // ФММ. – 1995. – Т.80, №4. – С.102-109
113. Даниленко В.Н. Эволюция спектра разориентировок границ зерен в рекристаллизованном нихrome // ФММ. – 2000. – Т.90, №3. – С.69-73
114. Перевалова О.Б. Специальные границы и границы общего типа в зернограницных ансамблях твердых растворов и сплавов с ближним и дальним атомным порядком // ФММ. – 2005. – Т.99, №1. – С.46-61
115. Beladi H., Nuhfer N.T., Rohrer G.S. The five-parameter grain boundary character and energy distributions of a fully austenitic high-manganese steel using three dimensional data // Acta Mater. –2014. – V.70. – P281-289
116. Артемьев А.В., Лисовский Ю.А., Фионова Л.К. Оценка температурных интервалов стабильности зернограницных структур с экстремальными значениями энергии //ФТТ. – 1983. – Т.25, вып.12. – С.3689-3690
117. Валиев Р.З., Вергазов А.Н., Герцман В.Ю. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии. – М.: Наука, 1991. – 232 с.
118. Грабовецкая Г.П., Попов В.В., Мишин И.П., Сергеев А.В. Эволюция спектра разориентировок границ зерен субмикрoкристаллического молибдена при деформации в условиях диффузии никеля по границам зерен // ФММ. –2013. – Т.114, №12. – С.1128-1135
119. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В. Эволюция структуры и спектра разориентировок границ зерен субмикрoкристаллического никеля в процессе отжига и деформации // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015. – Т.58, №2. – С.92-97
120. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Тересов А.Д., Мишин И.П. Эволюция структуры и спектра разориентировок границ зерен

- субмикроструктурного молибдена при облучении импульсным электронным пучком // Изв. ВУЗов. Физика. – 2018. – Т.61, №1. – С.3-8
121. Найдёнкин Е.В., Иванов К.В. Эволюция зернограничного ансамбля никеля при ползучести в условиях повышенных температур // Изв. ВУЗов. Физика. – 2012. – Т.55, №10. – С.3-7
122. Найдёнкин Е.В., Иванов К.В. Эволюция характеристик зернограничного ансамбля никеля в процессе инициированной диффузией меди миграции границ зерен // Изв. РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77, №11. – С.1677-1680.
123. Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Иванов К.В., Козлов Э.В. Изменение зернограничного ансамбля при фазовом переходе $A1 \rightarrow L12$ в сплаве Ni_3Mn // Изв. РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76, №7. – С.930-933
124. Rohrer G.S., Randle V., Kim Ch., Hu Y. Changes in the five-parameter grain boundary character distribution in a-brass brought about by iterative thermomechanical processing // Acta Mater. – 2006. – V.54, N17. – P.4489-4502
125. Siegel R.W., Chang S.M., Balluffi R.W. Vacancy loss at grain boundaries in quenched polycrystalline gold // Acta Metall. – 1980. – V.28, N3. – P.249-257
126. Покропивный В.В., Ягодкин В.В. Моделирование взаимодействия вакансий со специальными границами наклона в объемноцентрированной кубической решетке // ФММ. – 1983. – Т.56, №2. – С.392-396
127. Горбунов В.В., Даринский Б.М. Испускание вакансий межкристаллитной границей // ФТТ. – 1992. – Т.34, вып.4. – С.1059-1063.
128. Gleiter H. Grain boundaries as point defect sources or sinks diffusional creep // Acta Metall. – 1979. – V.27, N2. – P.187-192
129. Maldonado R., Nembach E. The formation of precipitate free zones and the growth of grain boundary carbides in the nickel-fare superalloy nimonic PEIG. // Acta Metall. – 1997. – V.45, N1. – P.213-224
130. Мурзаев Р.Т., Назаров А.А. Компьютерное моделирование вакансий в границах зерен общего типа // ФПСМ. – 2008. – Т.5, № 4. – С.46-50

131. Seah M.P. Grain boundary segregation // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1980. – V.10, N6. – P.1043-1064
132. Watanabe T., Kitamura S., Karashima S. Grain boundary hardening and segregation in alpha iron-tin alloy. // *Acta Met.* – 1980. – V.28, N4. – P.455-463
133. Li C., Williams D.B. Anisotropy of P grain boundary segregation in a rapidly solidified Fe-0.6wt%P Alloy // *Interface Science.* – 2003. – V.11, N4. – P.461–472
134. Chang L.-S., Straumal B., Rabkin E., Lojkowski W., Gust W. High-pressure influence on the kinetics of grain boundary segregation in the Cu-Bi system // *Defect and Diffusion Forum.* – 2006. – V.258-260. – P.390-396
135. Liu B., Cooper V.R., Zhanga Y., Weber W.J. Segregation and trapping of oxygen vacancies near the SrTiO₃ Σ3(112)[110] tilt grain boundary // *Acta Mater.* – 2015. – V.90. – P.394-399
136. Зиновьев А.В., Бапанина М.Г., Бабичева Р.И., Еникеев Н.А., Дмитриев С.В., Zhou K. Деформация нанокристаллических бинарных алюминиевых сплавов с сегрегацией Mg, Co и Ti по границам зерен // *ФММ.* – 2017. – Т.118, №1. – С.69–78
137. Смирнов А.Н. Изотерма сегрегации и сегрегационная ёмкость границ зерен в системе с ограниченной // *Известия Челябинского научного центра.* – 2002. – №1. – С.51-60
138. Смирнов А.Н., Бокштейн Б.С. Анализ зернограничной сегрегации в сплавах медь-сурьма // *Материаловедение.* – 2003. – №11. – С.21-25
139. Смирнов А.Н. Зернограничная сегрегация в бинарных сплавах // *ФММ.* – 2008. – Т.106, №1. – С.79-84
140. Бокштейн Б.С., Есин В.А., Родин А.О. Новая модель зернограничной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов // *ФММ.* – 2010. – Т.109, №4. – С.344-350
141. Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Коржавый П.А., Горностырев Ю.Н. Моделирование методом Монте-Карло кинетики распада и образования выделений на границах зерен общего типа в разбавленных ОЦК-сплавах Fe–Cu // *ФТТ.* – 2017. – Т.59, №1. С.103-109

142. Кулькова С.Е., Бакулин А.В., Кульков С.С., Хокер С., Шмаудер З. Исследование сорбции водорода в сплавах титана с симметричной границей наклона $\Sigma 5(310)$ и поверхностью (310) // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142, №9. – С.520-534.
143. Yamaguchia M., Ebiharaa K.-I., Itakuraa M., Tsurub T., Matsudac K., Todad H. First-principles calculation of multiple hydrogen segregation along aluminum grain boundaries // Comput. Mater. Sci. – 2019. – V.156. – P.368–375
144. Li J., Lu Ch., Pei L., Zhang Che, Wang R. Tieu K. Effects of H segregation on shear-coupled motion of $\langle 110 \rangle$ grain boundaries in α -Fe // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – V.44, N33. – 18616-18627
145. Емалетдинов А.К. Физическая модель взаимодействия зернограницных и решеточных дислокаций // ФТТ. – 1999. – Т.41, вып.10. – С.1772-1777
146. Гуткин М.Ю., Овидько И.А., Скиба Н.В. Эмиссия частичных дислокаций границами зерен в нанокристаллических металлах // ФТТ. – 2004. – Т.46, вып.11. – С.1975-1985
147. Гуткин М.Ю., Овидько И.А., Скиба Н.В. Зернограницное скольжение и эмиссия решеточных дислокаций в нанокристаллических материалах при сверхпластической деформации // ФТТ. – 2005. – Т.47, вып.9. – С.1602-1613.
148. Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Генерация скользящих полупетель расщепленных дислокаций границами зерен в нанокристаллическом Al // ФТТ. – 2006 – Т.48, вып.8. – С.1410-1420
149. Штремель М.А., Жевнерова О.В. Стохастическая геометрия поверхности зернограницного разрушения // ФММ. – 2001. – Т.91, №1. – С.99-107
150. Федоров В.А., Куранова В.А., Тялин Ю.И., Плужников С.Н. Влияние распределения дислокаций в границах двойника на зарождение микротрещин в его вершине // ФТТ. – 2002. – Т.44, вып.6. – С.1057-1059
151. Валиев Р.З., Герцман В.Ю., Кайбышев О.А., Сергеев В.И. Исследование взаимодействия дислокаций и границ зерен при деформации в электронном микроскопе // Металлофизика. – 1983. – Т.5, №2. – С.94-100

152. Перевезенцев В.Н., Рубцов А.С., Рыбин В.В. Деформационное фасетирование большеугловых границ зерен // ФТТ. – 1976. – Т.18, вып.11. – С.3247-3252
153. Лоу Дж. Р. Обзор особенностей микроструктуры при разрушении сколом // В кн.: Атомный механизм разрушения. – М., 1963. – С.84-108
154. Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение металлов. – М.: Мир, 1970. – 443 с.
155. Финкель В.М. Физические основы торможения разрушения. – М.: Металлургия, 1977. – 359 с.
156. Гликман Е.Э., Черпаков Ю.И., Брувер Р.Э., Красов А.А., Трубин С.В., Чельшев Н.А. Зависимость разрушающих напряжений от размера зерна и изменение поверхностной энергии межзеренного сцепления при развитии обратимой отпускной хрупкости в кремнистом железе // ФММ. – 1976. – Т.42, №4. – С.864-870
157. Морозов Н.Ф., Овидько И.А., Шейнерман А.Г. Влияние трещин на миграцию границ зерен в нанокристаллических керамиках и металлах // Доклады академии наук. – 2008. – Т.419, №2. – С.184-188
158. Morozov N.F., Ovidko I.A., Sheinerman A.G., Aifantis E.C. Effect of grain boundary migration on fracture toughness of nanocrystalline materials effect of grain boundary migration on fracture toughness of nanocrystalline materials // Mater. Phys. Mech. – 2009. – V.8, N.2. – P.155-164
159. Kim S.-W., Li X., Gao H., Kumar Sh. In situ observations of crack arrest and bridging by nanoscale twins in copper thin films // Acta Mater. – 2012. – V.60, N6-7. – P.2959–2972
160. Couling S.R., Smoluchowski R. Anisotropy of diffusion in grain boundaries. // J. Appl. Phys. – 1954. – V.25, N12. – P.1538-1542
161. Раточка И.В., Найдёнкин Е.В., Даниленко В.Н., Колобов Ю.Р. Эволюция микроструктуры молибдена в условиях воздействия на границы зерен диффузионными потоками никеля // ФММ. – 1995. – Т.79, №6. – С.137-142

162. Чувильдеев В.Н. Микромеханизмы зернограничной самодиффузии в металлах. I. Свободный объем, энергия и энтропия большеугловых границ зерен // ФММ. – 1996. – Т.81, №2. – С.5-14
163. Чувильдеев В.Н. Микромеханизмы зернограничной самодиффузии в металлах. II. Модель самодиффузии в границах // ФММ. – 1996. – Т.81, №4. – С.53-62
164. Чувильдеев В.Н. Микромеханизмы деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. I. Влияние избыточного свободного объема на свободную энергию и диффузионные параметры границ зерен // ФММ. – 1996. – Т.81, №5. – С.5-13
165. Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н. Влияние давления на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. – 1997. – Т.83, №2. – С.69-76
166. Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н. Влияние малых концентраций примеси на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. – 1999. – Т.88, №1. – С.74-79
167. Чувильдеев В.Н., Петряев А.В. Ускорение зернограничной диффузии при сверхпластичности // ФММ. – 2000. – Т.89, №2. – С.24-28
168. Чувильдеев В.Н., Пирожникова О.Э., Петряев А.В. микромеханизмы зернограничного возврата при отжиге после деформации. I. Возврат диффузионных свойств границ зерен // ФММ. – 2001. – Т.92, №6. – С.14-19
169. Петряев А.В., Чувильдеев В.Н. Микромеханизмы зернограничного возврата при отжиге после деформации. II. Возврат предела текучести в мелкозернистых материалах // ФММ. – 2001. – Т.92, №6. – С.20-26
170. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. Механизмы объемной диффузии при «высоких» и «низких» температурах // ФТТ. – 2011. – т.53, №4. – С.727-732
171. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В.1, Пирожникова О.Э., Копылов В.И. Изменение диффузионных свойств неравновесных границ зерен при отжиге микрокристаллических металлов, полученных методами интенсивного пластического деформирования // Материаловедение. – 2013. – №4. – С.3-12
172. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. Феноменологическая теория объемной диффузии в оксидах металлов // ФТТ. – 2016. – Т.58, №7. – С.1436-1447

173. Чувильдеев В.Н., Семенычева А.В. Модель зернограничной самодиффузии в α - и β -фазах титана и циркония // ФТТ. – 2017. – Т.59, №1. – С.5-12
174. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожникова О.Э., Грязнов М.Ю., Лопатин Ю.Г., Мышляев М.М., Копылов В.И. Анализ изменения диффузионных свойств неравновесных границ зерен при рекристаллизации и сверхпластической деформации субмикроструктурных металлов и сплавов // ФТТ. – 2017. – Т.59, №8. – С.1561-1569
175. Красильников В.В., Савотченко С.Е. Модели нестационарной диффузии по неравновесным границам зерен в наноструктурных материалах // ЖТФ. – 2015. – Т.85, №7. – С.87-94
176. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е. Неравновесные диффузионные фазовые превращения в сплавах, обусловленные миграцией границ зерен и дислокаций // ФТТ. – 2019. – Т.61, №2. – С.346-356
177. Perevezentsev V.N., Pupylin A.S., Ogorodnikov A.E. The investigation of the evolution of diffusional properties of nonequilibrium grain boundaries during annealing of submicrocrystalline materials // Letters on Materials. – 2019. – Т.9, №1(33). – С.107-112
178. Найдёнкин Е.В., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Раточка И.В. Влияние типа зернограничного ансамбля на ползучесть никеля в условиях диффузии атомов серебра с поверхности // ФММ. – 1999. – Т.88, №4. – С.101-106
179. Перевезенцев В.Н., Пупылин А.С., Свирина Ю.В. Анализ влияния пластической деформации на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. – 2005. – Т.100, №1. – С.17-23.
180. Клоцман С.М., Куркин М.И., Кайгородов В.Н., Дякин В.В. Закономерности межкристаллитной диффузии кобальта в поликристаллическом вольфраме. I. Теоретическое описание диффузии замещающих атомных зондов // ФММ. – 1998. – Т.85, №2. – С.31-38.
181. Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Куркин М.И., Дякин В.В., Жеребцов Д.В. Закономерности межкристаллитной диффузии кобальта в

- поликристаллическом вольфраме. II. Экспериментальное исследование диффузии // ФММ. – 1998. – Т.85, №2. – С.137-144
182. Клоцман С.М., Кайгородов В.Н., Куркин М.И., Дякин В.В. Закономерности межкристаллитной диффузии кобальта в поликристаллическом вольфраме. III. Механизм отсоса замещающих атомных зондов при низких температурах // ФММ. – 1998. – Т.85, №3. – С.134-141
183. Клоцман С.М., Кайгородов В.Н. Закономерности межкристаллитной диффузии кобальта в поликристаллическом вольфраме. IV. Механизм отсоса замещающих атомных зондов при высокой температуре межкристаллитной диффузии // ФММ. – 1999. – Т.87, №1. – С.45-51
184. Баландин И.Л., Бокштейн Б.С. Температурная и ориентационная зависимости коэффициентов зернограничной диффузии сурьмы в бикристаллах меди // ФТТ. – 1997. – Т.39, вып.7. – С.1153-1157
185. Divinski S., Lohmann M., Herzig Ch. Grain boundary diffusion and linear and non-linear segregation of Ag in Cu // Interface Science. – 2003. – V.11, N.1. – P.21-31.
186. Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // Acta Mater. – 2010. – V.58, N.2. – P.386–395
187. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Динамические коллективные смещения атомов в металлах и их роль в вакансионном механизме диффузии // ФТТ. – 2009. Т.51, вып.4. – С.686-691
188. Харина Е.Г., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. Энергия активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al // ФТТ. – 2011. – Т.53, вып.5. – С.980-983
189. Mohammadzadeh R., Mohammadzadeh M. Effect of grain boundary misorientation on the apparent diffusivity in nanocrystalline aluminum by atomistic simulation study // J. Appl. Phys. – 2018. – V.124, N3. – P.035102

190. Sun L., Jin Sh., Zhou H.-B., Zhang Y., Lu G.-H. Dissolution and diffusion of hydrogen in a molybdenum grain boundary: A first-principles investigation // *Comput. Mater. Sci.* – 2015. – V.102. – P.243-249
191. Розенберг В.М. Ползучесть металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 276 с.
192. Валиев Р.З., Хайрулин В.Г., Шейх-Али А.Д. Феноменология и механизмы зернограничного проскальзывания // *Изв. ВУЗов. Физика.* – 1991. – №3. – С.93-103
193. Кайбышев О.А., Валиев Р.З., Хайруллин В.Г. Исследование «чистого» зернограничного проскальзывания в бикристаллах цинка с симметричной границей наклона // *ФММ.* – 1983. – Т.56, №3. – С.577-582
194. Кайбышев О.А., Астанин В.В., Валиев Р.З., Хайруллин В.Г. Исследование зернограничного проскальзывания в бикристаллах цинка с симметричной границей наклона // *ФММ.* – 1981. – Т.51, №1. – С.193-200
195. Шалимова А.В., Рогалина Н.А. Влияние разориентировок между соседними зернами на проскальзывание по границам // *ФММ.* – 1981. Т.51, №5. – С.1084-1086
196. Грант Н. Разрушение в условиях высокотемпературной ползучести // *Разрушение.* – М., 1976. – Т.3. – С.528-578
197. Розенберг В.М. Основы жаропрочности металлических материалов. – М.: Металлургия, 1973. – 325 с.
198. Frank F.C. On the Burgers circuit // *Phys. Status Solidi A.* – 1988. – V.105, N1. – K21-K23
199. Marcinkowski M.J. Burgers circuit perspectives // *Phys. Status Solidi A.* – 1988. – V.105, N1. – K25-K27
200. Бобылев С.В., Овидько И.А. Утолщение искаженных деформацией большеугловых границ зерен в наноматериалах // *ФТТ.* – 2015. – Т.57, №10. – С.2005-2010
201. Бобылев С.В., Овидько И.А. Зарождение деформационных двойников на скользящих зернограничных дислокациях в наноматериалах // *ФТТ.* – 2016. – Т.58, №3. – С.558-563

202. Ovid'ko, I.A., Sheinerman, A.G., Grain boundary sliding, triple junction disclinations and strain hardening in ultrafine-grained and nanocrystalline metals // *Int. J. Plast.* – 2017. – V.96. – P.227-241
203. Сурсаева В.Г., Прокофьев С.И. Фасетирование движущейся границы зерна и его влияние на кинетические свойства границы // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2017. – Т.81, № 11. – С.1534-1537
204. Combe N., Momprou F., Legros M. Heterogeneous disconnection nucleation mechanisms during grain boundary migration // *Phys. Rev. Mater.* – 2019, V.3, N6. – P.060601
205. Chen D., Xu Sh., Kulkarni Y. Atomistic mechanism for vacancy-enhanced grain boundary migration // *Phys. Rev. Mater.* – 2020. – V.4, N3. P.033602
206. Перевалова О.Б., Конева Н.А., Коновалова Е.В., Козлов Э.В. Влияние атомного упорядочения на роль границ зерен в пластической деформации сплава Ni₃Fe // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2017. – Т.81, № 3. – С.315-318
207. Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Колобов Ю.Р., Коршунов А.И. Превращения в зернограничном ансамбле меди М1, подвергнутой РКУП, в процессе рекристаллизационного отжига // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2018. – Т., № 7. – С.864–868
208. Зольников К.П., Крыжевич Д.С., Корчуганов А.В. Структурные Трансформации в области границ зерен нанокристаллических металлов при механическом нагружении // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2019. – Т.62, №8. – С.46-51
209. Zolnikov K.P., Kryzhevich D.S., Korchuganov A.V. Atomic mechanisms of high-speed migration of symmetric tilt grain boundaries in nanocrystalline Ni // *Letters on Materials.* – 2019. – V.9, N2. – P.197-201
210. Nazarov A.A. Molecular dynamics simulation of the relaxation of a grain boundary disclination dipole under ultrasonic stresses // *Letters on materials.* – 2016. – V.6, N3. – P.179-182

211. Nazarov A.A. Nonequilibrium grain boundaries in bulk nanostructured metals and their recovery under the influences of heating and cyclic deformation // *Letters on materials*. – 2018. – V.8, N3. – P. 372-381
212. Phillpot S.R., Yip S., Wolf D. How do crystals melt? // *Comput. Phys.* – 1989. – V.3, N6. – P.20-31
213. Divinski S.V., Lohmann M., Herzig Chr., Straumal B., Baretzky B., Gust W. Grain boundary melting phase transition in the Cu-Bi system // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71, N10. – P.1-8
214. Chang L.-S., Baretzky B., Gust W., Rabkin E., Straumal B.B. Thermodynamic aspects of the grain boundary segregation in Cu-Bi alloys // *Acta Mater.* – 1999. – V.47, N.15. – C.4041-4046
215. Divinski S., Lohmann M., Herzig Ch. Grain-boundary melting phase transition in the Cu-Bi system // *Phys. Rev. B.* – 2005. – P.71, N.10. – P.104104
216. Mellenthin J., Plapp M., Karma A. Phase-field crystal study of grain-boundary premelting // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78, N18. –P.184110
217. Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикрорекристаллической структурой. // *ФММ.* – 1992. – №4. – С.70-86
218. Малыгин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (О б з о р) // *ФТТ.* – 2007. – Т.49, вып.6. – С.961-982
219. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Мышляев М. М. Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве и в нанокристаллической меди // *ФММ.* – 1997. – Т.83, №5. – С.73-79
220. Soer W.A., Aifantis K.E., De Hosson J.T.M. Incipient plasticity during nanoindentation at grain boundaries in body-centered cubic metals // *Acta Mater.* – 2005. – V.53, N.17. – P.4665-4676
221. Froseth A.G., Derlet P.M., Van Swygenhoven H. Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance // *Acta Mater.* – 2004. – V.52, N.20. – P.5863-5870

222. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* – 1989. – V.33. – P.223-315
223. Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Цепной распад малоугловых границ наклона в нанокристаллических материалах // *ФТТ.* – 2004. – Т.46, вып.11. – С.1986-1990
224. Наймарк О.Б. Нанокристаллическое состояние как топологический переход в ансамбле зернограницных дефектов // *ФММ.* – 1997. – Т.84, №4. – С.5-21
225. Овидько И.А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах // *Mater. Phys. Mech.* – 2009. – Т.8, №2. – С.174-199
226. Tang F., Gianola D.S., Moody M.P., Hemker K.J., Cairney J.M. Observations of grain boundary impurities in nanocrystalline Al and their influence on microstructural stability and mechanical behaviour // *Acta Mater.* – 2012. – V.60, N.3. – P.1038–1047
227. Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Ломаев И.Л. К теории зернограницной диффузии в наноструктурных материалах // *ФММ.* – 2010. – Т.109, №4. – С.357-364
228. Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Николаев В.И. Высокая прочность и сверхпластичность нанокристаллических материалов // *ФТТ.* – 2005. – Т.47, вып.5. – С.816-819
229. Хисамов Р.Х., Сафаров И.М., Мулюков Р.Р., Юмагузин Ю.М. Влияние границ зерен на работу выхода электрона нанокристаллического никеля // *ФТТ.* – 2013. – Т.5, вып.1. – С.3-6
230. Prakash A., Weygand D., Bitzek E. Influence of grain boundary structure and topology on the plastic deformation of nanocrystalline aluminum as studied by atomistic simulations // *Int. J. Plast.* – 2017. – V.97. – P.107-125
231. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи: Пер. с англ. Т.1. – М.: Мир, 1983. – 381 с.

232. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Локализованное и делокализованное поведение электронов в металлах. II // ФММ. – 1993. – Т.76, №4. – С.3-93
233. Johnson R.A. Empirical potentials and their use in the calculation of energies of point defects in metals // J. Phys. F.: Metal Phys. – 1973.– V3, N2. – P.215-321
234. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов: Пер. с нем. – М.: Физматгиз, 1963. – 312 с.
235. Ястребов Л.И., Кацнельсон А.А. Основы одноэлектронной теории твердого тела. – М.: Наука, 1981, – 320 с.
236. Dueslery M.S. Ion-ion interactions in metal: their nature and physical manifestations // Interatomic potentials and simulation of lattice defects. – Plenum Press., 1972. – P.91-110.
237. Plimpton S.J., Wolf E.D. Effect of interatomic potential on simulated grain boundary and bulk diffusion: A molecular-dynamics state // Phil. Rev. B. – 1990. – V.41, N5. – P.2712-2721
238. Vitek V., Chen S.P. Modeling of grain boundary structures and properties in intermetallic compounds // Scripta Metall. – 1991. – V.32, N6. – P.1237-1242
239. Драгунов А.С. Влияние атомной структуры на механизмы самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии : дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 – Барнаул, 2012. – 172 с.
240. Козлов Э.В., Попов Л.Е., Старостенков М.Д. Расчет потенциала Морза для твердого золота. // Изв. ВУЗов. Физика. – 1972. – №3. – С.107-109
241. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф. Энергия образования и атомная конфигурация АФГ в плоскости куба в упорядоченных сплавах со сверхструктурой L12. // Металлофизика. – 1985. – Т.7, №3. – С.105-107
242. Демьянов Б.Ф. Состояние решетки вблизи плоских дефектов в упорядоченных сплавах со сверхструктурой L12: дисс. канд. физ.-мат. наук., 01.04.07. – Томск, 1986. – 162 с.

243. Горлов Н.В. моделирование на ЭВМ плоских дефектов в упорядоченных сплавах типа A_3B и $A_3B(C)$: дисс. канд. физ.-мат. наук., 01.04.07. – Томск, 1987. – 214 с.
244. Баранов М.А., Старостенков М.Д. Исследование методов построения парных потенциалов бинарных сплавов. // Ред. Ж. «Изв. ВУЗов. Физика», Томск. – 1986. – 15 с. Деп. в ВИНТИ № 3840-В.86
245. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978, – 790 с.
246. Плишкин Ю.М. Методы машинного моделирования в теории дефектов кристаллов / В кн.: Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. – Л.: Наука, 1980. – С.77-99
247. Doan N.V. Molecular dynamics and defects in metals in relation to interatomic force laws // *Phil. Mag. A.* – 1988. – V.58, N1. – P.179-192
248. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 240 с.
249. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М: Наука, 1990. – 175 с.
250. Кунин С. Вычислительная физика. – М.: Мир, 1992. – 518 с.
251. Мансури Г. Али Принципы нанотехнологий. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне: пер. с англ. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.
252. Dhalenne G., Déchamps M., Revcolevschi A. Relative Energies of $\langle 011 \rangle$ Tilt Boundaries in NiO // *Communications of the American Ceramic Society.* – 1982. – V.65, N1. P.C-11-C-12
253. Kimura S, Yasuda E, Sakaki M. Grain boundaries in MgO bicrystals // *Yogyo-Kyokai-Shi* – 1986. – V94, N8. – P.795-800
254. Amouyal Y., Rabkin E., Mishin Y. Correlation between grain boundary energy and geometry in Ni-rich NiAl // *Acta Mater.* – 2005. – V.53, N14. – P.3795–3805
255. Weckman A.V., Dragunov A.S., Dem'yanov B.F., Adarich N.V. Energy spectrum of tilt grain boundaries in copper // *Russ. Phys. J.* – 2012. – V.55, N.7. – P.799-806 (Векман А.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Адарич Н.В. Энергетический

- спектр границ зерен наклона в меди // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т.55, №7. – С.65-71)
256. Bishop G.H., Chalmers B. A coincidence – Ledge – Dislocation description of grain boundaries // Scripta Metall. – 1968. – V.2, N.2 – P.133-139
257. Vitek V. Intrinsic stacking faults in body-centered cubic crystals // Phil. Mag. – 1968. – V.18, N154. – P.773-786
258. Cosandey F., Chan Siu-Wai, Stadelman P. Atomic structure of a $\Sigma=5(310)$ symmetric tilt boundary in Au // Scripta Metall. – 1988. – V.22, N7. – P.1093-1096
259. Krakow W. Multiplicity of atomic structure for $\Sigma=17/[001]$ symmetrical tilt boundaries in gold // Acta Metall. – 1990. – V.38, N.6. – P.1031-1036
260. Shamsuzzoha M., Vazquer I., Deymier P.A., Smith D.J. The atomic structure of a $\Sigma=[001]/(310)$ grain boundary in an Al-5%Mg alloy by high-resolution electron microscopy. // Interface Science. – 1996. – V.3, N3. – P.227-234
261. Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Моделирование процессов диффузии в металлических кристаллах, содержащих границу зерен наклона, методом молекулярной динамики // Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2009612475. Зарегистрировано 18.05.09
262. Weckman A.V., Dem'yanov B.F. Structural vacancy model of grain boundaries // Physics of Metals and Metallography. – 2019. – V.120, N1. – P.56-65 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Структурно-вакансионная модель границ зерен // ФММ. – 2019. – Т.120, №1. – С. 53-62)
263. von Althaus S., Kaski K., Sutton A.P. Molecular dynamics simulations of temperature-induced structural transitions at twist boundaries in silicon // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76, N 245317
264. von Althaus S., Haynes P.D., Kaski K., Sutton A.P. Are the structures of twist grain boundaries in silicon ordered at 0 K? // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.96, N5. – P.055505

265. von Alftan S., Kaski K., Sutton, A.P. Order and structural units in simulations of twist grain boundaries in silicon at absolute zero // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V.74, N13. – P.134101
266. Phillpot S.R., Rickman J.M. Simulated quenching to the zero-temperature limit of the grandcanonical ensemble // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V.97, N4. – P.2651-2658
267. Phillpot S.R. Simulation of solids at nonzero temperatures in the grand-canonical ensemble // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49, N.11. – P.7639-7645
268. Chua A. L.-S., Benedek N.A., Chen L., Finnis M.W., Sutton A.P. A genetic algorithm for predicting the structures of interfaces in multicomponent systems // *Nature Materials.* – 2010. – V.9, N5. – P.418-422
269. Frolov T., Olmsted D.L., Asta M., Mishin Y. Structural phase transformations in metallic grain boundaries // *Nature Communications.* – 2013. – N4. – P.1899
270. Krakow W. Structural multiplicity observed at a $\Sigma 5/[001]$ $53,1^\circ$ tilt boundary in gold // *Phil. Mag. A.* – 1991. – V.63, N2. – P.233-240
271. Cosandey F., Chan S.-W., Stadelmann P. HREM studies of [001] tilt grain boundaries in gold // *Colloque De Physique. Colloque Cl.* – 1990. – V.51, N1. – P.109-113
272. Ercolessi F., Parrnello M., Tosatti E. Simulation of Gold in the Glue Model // *Phil. Mag.* – 1988. – V.58, N1. – P.213-226
273. Cox H., Johnston R.L., Murrell J.N. Empirical Potentials for Modelling Solid, Surfaces and Clusters // *J. Solid. State Chem.* – 1999. – V.145, N2. – P.517-540
274. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Моделирование границ зерен: роль потенциала межатомного взаимодействия // *Известия Алтайского государственного университета.* – 2018. – № 1 (99). – С. 11-18
275. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.48, N1. – P.22-33
276. Sutton A.P., Vitek V. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* – 1983. – V.309, №1506. – P. 1-68
277. Книжник Г.С. Свободный объем большеугловых границ зерен и их свойства // *Поверхность.* – 1982. – №5. – С.50-56

278. Luzzi D.E., Min Y., Sob M. Vitek V. Atomic structure of a grain boundary in a metallic alloy: combined electron microscope and theoretical study // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V.67, N14. – P.1894-1897
279. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Базовые структурные элементы границ зерен наклона с осью разориентации [100] // *ФПСМ.* – 2017. – Т.14, № 3. – С.393-397
280. Weckman A.V., Dem'yanov B.F. Basic Structural Units of Tilt Grain Boundaries. Part I. Misorientation Axis [100] // *Physics of the Solid State.* – 2020. – V.62, N12. – P.2243-2248 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Базовые элементы структуры границ зерен наклона. Часть I. Ось разориентации [100] // *ФТТ.* – 2020. – Т.62, №12. – С.1997-2002)
281. Векман А.В., Агейкова Л.Н., Демьянов Б.Ф. Базовые структурные элементы специальных границ зерен наклона с осью разориентации [110] // *ФПСМ.* – 2017. – Т.14, № 4. – С. 480-485
282. Weckman A.V., Dem'yanov B.F. Basic Structural Units of Tilt Grain Boundaries. II. Misorientation Axes [110] and [111] // *Physics of the Solid State.* – 2021. – V.63, N 1. – P.54-63 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Базовые элементы структуры границ зерен наклона. Часть 2. Оси разориентации [110] и [111] // *ФТТ.* – 2021. – Т.63, №1. – С. 55-64)
283. Minkwitz C., Herzig Chr., Rabkin E., Gust W. The inclination dependence of gold tracer diffusion along a $\Sigma 3$ twin grain boundary in copper // *Acta mater.* – 1999. – V.47, N4. – P.1231-1239
284. Miyamoto H., Ikeuchi K., Mimaki T. The role of grain boundary plane orientation on intergranular corrosion of symmetric and asymmetric [110] tilt grain boundaries in directionally solidified pure copper // *Scr. Mater.* – 2004. – V.50, N12. – P.1417–1421
285. Tschopp M.A., McDowell D.L. Dislocation nucleation in $\Sigma 3$ asymmetric tilt grain boundaries // *Int. J. Plasticity.* – 2008. – V.24, N2. – P.191-217

286. Wolf U., Ernst F., Muschik T., Finnis M.W., Fischmeister H.F. The influence of grain boundary inclination on the structure and energy of $\Sigma=3$ grain boundaries in copper // *Phil. Mag. A.* – 1992. – V.66, N6. – 991-1016
287. Ernst F., Finnis M.W., Hofmann D., Muschik T., Schonberger U., Wolf U. Theoretical prediction and direct observation of the 9R structure in Ag // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V.69, N4. – P.620-623
288. Ernst F., Finnis M.W., Koch A., Schmidt C., Straumal B., Gust W. Structure and energy of twin boundaries in copper // *Z. Metallkd.* – 1996. – V.87, N11. – P.911-922
289. Hofmann D., Finnis M.W. Theoretical and experimental analysis of near $\Sigma 3$ (211) boundaries in silver // *Acta Metall. Mater.* – 1994. – V.42, N10. – P.3555-3567
290. Schmidt C., Ernst F., Finnis M.W., Vitek V. Prediction and observation of the bcc structure in pure copper at a $\Sigma 3$ grain boundary // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V.75, N11. – P.2160-2163
291. Schiøtz J., Di Tolla F.D., Jacobsen K.W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // *Nature.* – 1998. – V.391, N6667. – 561-563
292. Векман А.В., Демьянов Б.Ф.. Механизмы атомной перестройки границ зерен общего типа в алюминии. / В кн.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Материалы и технологии. – Новосибирск: Наука, – 2001. – С. 203-216
293. Demyanov B.F., Weckman A.V., Starostenkov M.D., Chernyh E.V. Diffusional reconstruction of low-angle tilt grain boundary in ordered alloy CuAu. // *Ползуновский вестник.* – 2002. – №2. – С.82-85
294. Векман А.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Адарич Н.В. Энергия симметричных границ зерен наклона в алюминии // *Ползуновский альманах.* – 2009. – №2-3. – С.133-135
295. Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Компьютерное моделирование внутренних поверхностей раздела в металлах и сплавах // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2010, – Т.53, №3-2. – С.82-87 .

296. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V., Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci.* – 2000. – V.45, N2. – P.103-190
297. Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials.* – 2004. – V.3, N8. – P.511-516
298. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – V.48, N1. – P.1–29
299. Merkle K. L., Wolf D. Low-energy configurations of symmetric and asymmetric tilt grain boundaries // *Phil. Mag. A.* – 1992. – V.65, 2. – P.513-530
300. Merkle K. L. Quantification of atomic-scale grain boundary parameters by high-resolution electron microscopy // *Ultramicroscopy.* – 1992. V.40, N3. – P.281-290
301. Buckett M.I., Merkle K.L. Determination of grain boundary volume expansion by HREM // *Ultramicroscopy.* – 1994. – V.56, N1-3. – V.71-78
302. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A., Molodov D.A., Kolesnikov D., Lojkowski W. Grain boundary excess free volume – direct thermodynamic measurement // *J. Mater. Sci.* – 2006. –V 41, N23. – P.7725-7729
303. Birringer R., Krill C. E., Klingel M. Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries // *Phil. Mag. Lett.* – 1995. – V.72, N2. – P.71-77
304. Krill C.E., Helfen L., Michels D., Natter H., Fitch A., Masson O., Birringer R. Size-Dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V.86, N5. – P.842-845
305. Kuru Y., Wohlschlägel M., Welzel U., Mittemeijer E.J. Large excess volume in grain boundaries of stressed, nanocrystalline metallic thin films: Its effect on grain-growth kinetics // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.95. – P.163112
306. Steyskal E.-M., Oberdorfer B., Sprengel W. Direct experimental determination of grain boundary excess volume in metals // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 V.108, N5. P.055504
307. Oberdorfer B., Lorenzoni B., Unger K., Sprengel W., Zehetbauer M., Pippan R., Wurschum R. Absolute concentration of free volume-type defects in ultrafine-

- grained Fe prepared by high-pressure torsion // *Scr. Mater.* – 2010. – V.63, N4. – P.452-455
308. Oberdorfer B., Steyskal E.-M., Sprengel W., Puff W., Pikart P., Hugenschmidt Chr., Zehetbauer M., Pippan R., Würschum R. *In situ* probing of fast defect annealing in Cu and Ni with a high-intensity positron beam // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V.105, N14. – P.146101
309. Wolf D. Correlation between energy and volume expansion for grain boundaries in FCC metals // *Scripta Metall.* – 1989. – V.23, N11. – P.1913-1918
310. Zhang H., Srolovitz D.J. Simulation and analysis of the migration mechanism of $\Sigma 5$ tilt grain boundaries in an fcc metal // *Acta Mater.* 2006 – V.54, N3. – P.623-633
311. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Фасетирование, специальные и неспециальные границы, потеря огранки – М.: МИСиС, 2004. – 65 с.
312. Mishin Y., Asta M., Ju Li Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties // *Acta Mater.* – 2010. – V.58, N4. – P.1117–1151
313. Rottman C. Theory of phase transitions at internal interfaces // *J. Phys. Colloq.* – 1988. – V.49, C5. – P.C5-313-C5-326
314. Dillon S.J., Harmer M.P. Multiple grain boundary transitions in ceramics: A case study of alumina // *Acta Mater.* – 2007. – V.55, N15. – P.5247-5254
315. Dillon S.J., Tang M., Carter W.C., Harmer M.P. Complexion: A new concept for kinetic engineering of materials // *Acta Mater.* – 2007. – V.55, N18. – P.6208-6218
316. Luo J., Wang H., Chiang Y.-M. Origin of solid-state activated sintering in Bi₂O₃-Doped ZnO // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V.82, N4. – P.916-920
317. Luo J., Cheng H., Asl K.M., Kiely C.J., Harmer M.P. The role of a bilayer interfacial phase on liquid metal embrittlement // *Science.* – 2011. – V.333, N6050. – P.1730-1733
318. Mishin Y., Boettinger W.J., Warren J.A., McFadden G.B. Thermodynamics of grain boundary premelting in alloys. I. Phase-field modeling // *Acta Mater.* – 2009. – V.57, N13. – P.3771–3785

319. Pontikis V. Grain boundary structure and phase transformations: A critical review of computer simulation studies and comparison with experiments // *J. Phys. Colloq.* – 1988. V.49, C5. – P.C5-327-C5-336
320. Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B., Noskovich O.I. Wetting phenomena on external and internal interfaces in solids: common features and peculiarities // *Surface Science.* – 1991. – V.251-252. – P.674-679
321. Harmer M.P. The phase behavior of interfaces // *Science.* – 2011. – V.332, N6026. – P.182-183
322. Olmsted D.L., Buta D., Adland A., Foiles S.M., Asta M., Karma A. Dislocation-pairing transitions in hot grain boundaries // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.106, N4. – P.046101
323. Hart E.W. Grain boundary phase transformations / In book: *The nature and behavior of grain boundaries.* – New York: Plenum Press, 1972. – P.155-170
324. Векман А.В. Атомная структура и энергия общих границ зерен наклона типа в кубических решетках: дис... канд. физ.-мат. наук. – Барнаул, 2000. – 182 с.
325. Грахов Е.Л. Взаимодействие специальных границ зерен наклона с точечными дефектами в ГЦК - металлах и упорядоченных сплавах: дис... канд. физ.-мат. наук. – Барнаул, 2000. – 152 с.
326. Grimes R.W., Konings R.J.M., Edwards L. Greater tolerance for nuclear materials // *Nature Materials.* – 2008. – V.7, N9. – P.683-685
327. Bai X.-M., Vernon L.J., Hoagland R.G., Voter A.F., Nastasi M., Uberuaga B.P. Role of atomic structure on grain boundary-defect interactions in Cu // *Phys. Rev. B.* 2012. V.85, N21. – P.214103
328. Bai X.-M., Voter A.F., Hoagland R.G., Nastasi M., Uberuaga B.P. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission // *Science.* – 2010. V.327, N.5973. – P.1631-1634
329. Demkowicz M.J., Hoagland R.G., Hirth J.P. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V.100, N13. – P.136102

330. Weckman A.V., Demyanov B.F., Dragunov A.S. Molecular-dynamic investigation of the interaction of vacancies with symmetrical tilt grain boundaries in aluminum // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – V.116, N6. – P.586-591 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия вакансий с симметричными границами зерен наклона в алюминии // *ФММ*. – 2015. – Т.116, № 6. – С.621-626)
331. Merkle K. L., Smith D.J. Atomic structure of symmetric tilt grain boundaries in NiO // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V.59, N25. – P.2887-2890
332. Duscher G., Chisholm M.F., Alber U., Rühle M. Bismuth-induced embrittlement of copper grain boundaries // *Nature Materials*. – 2004. – V.3, N9. – P.621-626
333. Lancon F., Radetic T., Dahmen U. Stability of the chevron domain at triple-line reconstructions // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V.69, 17. – P.172102
334. Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Моделирование процессов самодиффузии по границам зерен / Сб. докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». Том 3. – Минск, 2009 http://www.physics.by/e107_files/mono/2book2009_pdf/3st_59.pdf
335. Dragunov A.S., Weckman A.V., Demyanov B. F. Computer simulation of grainboundary self-diffusion in aluminum // *AIP Conf. Proc.* – 2014. – V.1618. – P.924-929
336. Chen Y., Schuh C.A. Geometric considerations for diffusion in polycrystalline solids // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V.101, N6. – P.063524
337. Клоцман С.М. Примесные состояния и диффузия в границах зерен металлов // *УФН*. – 1990. – Т.160, вып.1. – С.99-139
338. Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С., Векман А.В. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // *Известия Алтайского государственного университета*. – 2010. – №1.2. – С.158
339. Зайт В. Диффузия в металлах. Процессы обмена мест: Пер. с нем. – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 381 с.

340. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Кустов С.Л., Старостенков М.Д. Атомная структура равновесных границ зерен // ФПСМ. – 2004. – Т.1, №1. – С.86-92
341. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Драгунов А.С. Эффекты плавления металлов по границам зерен / Труды 4-й Всероссийской конференции «ФСМиС-4». – Екатеринбург, 2007. – С.216-217
342. Демьянов Б.Ф., Векман А.В., Драгунов А.С. Структурные превращения при нагреве в металлах, содержащих границы зерен // ФПСМ. – 2007. – Т.7, №4. – С.108-113
343. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
344. Кан Р.У., Хаазен П. (ред.) Физическое металловедение. В 3-х т. Том 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1987. – 624 с.
345. Divinski S.V., and Edelhoff H. Diffusion and segregation of silver in copper $\Sigma 5(310)$ grain boundary // Phys. Rev. B. – 2012. – V.85, N14. – P.144104
346. Владимиров А.Б., Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш. Диффузия золота на границах зерен поликристаллического серебра // ФММ. – 1990. – №1. – С.166-172
347. Rabkin E.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Penetration of tin and zinc along tilt grain boundaries $43^\circ [100]$ in Fe-5 at.% Si alloy: premelting phase transition? // Acta metall. mater. – 1991. – V.39, N.4. – P.627-639
348. Noskovich O.I., Rabkin E.I., Semenov V.N., Straumal B.B., Shvindlerman L.S. Wetting and premelting phase transitions in $38^\circ [100]$ tilt grain boundary in (Fe-12 at.% Si)-Zn alloy in the vicinity of the A_2 - B_2 bulk ordering in Fe-12 at.% Si alloy // Acta metall. mater. – 1991. – V.39, N12. – P.3091-3098
349. Frolov T., Divinski S.V., Asta M., Mishin Y. Effect of Interface Phase Transformations on Diffusion and Segregation in High-Angle Grain Boundaries // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V.110, N25. – P.255502

350. Budke E., Surholt T., Prokofjev S.I., Shvindlerman L.S., Herzig Chr. Tracer diffusion of Au and Cu in a series of near $\Sigma=5(310)[001]$ symmetrical Cu tilt grain boundaries // *Acta Mater.* – 1999. – V.47, N2. – P.385-395
351. Suzuki A., Mishin Y. Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V. 40, N12. – P.3155-3161
352. Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.79, N17. – P.174110
353. Frolov T., Darling K.A., Kecskes L.J., Mishin Y. Stabilization and strengthening of nanocrystalline copper by alloying with tantalum // *Acta Mater.* – 2012. – V.60, N5. –P.2158–2168
354. Gödény I., Beke D., Kedves F. J. Diffusion of zinc in polycrystalline aluminium // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1972. – V.13, N2. – P.K155-K157
355. Hässner A. Untersuchung der Korngrenzendiffusion von Zn-65 in α -Aluminium-Zink-Legierungen // *Cryst. Res. Tech.* – 1974. – V.9, N12. – P.1371-1388
356. Владимиров А.Б., Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Сымбелов В.Д., Трахтенберг И.Ш. Проникновение галлия в поликристаллический алюминий // *ФММ.* – 1975. – Т.39, №1. – С.94-99
357. Kwiecinski J., Wyrzykowski J.W. Investigation of grain boundary self-diffusion at low temperatures in polycrystalline aluminium by means of the dislocation spreading method // *Acta Metal. Mater.* – 1991. – V.9, N.8. – P.1953-1958
358. Kwiecinski J., Ryfka J., Wyrzykowski J.W. Early stages of recrystallization in aluminium // *Materials Science Forum.* – 1993. – V.113-115. – P.157-162
359. Lohmann M., Divinski S.V., Herzig Ch. Grain boundary radiotracer diffusion of ^{71}Ge and ^{72}Ga in Al and Al-Ga alloys // *Z. Metallkd.* – 2005. – V.96, N.4. – P.352-357
360. Алёшин А.Н. Связь между параметрами зернограничной диффузии и структурой границ зёрен в металлах с гранецентрированной кубической решёткой: Автореф. дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Москва, 2011. – 47 с

361. Sommer J., Herzig Chr., Muschik T., Gust W. Temperature dependence and anisotropy of grain boundary self-diffusion along $\Sigma=5(001)$ tilt boundaries in Ag // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – V.43, N3. – P.1099-1107
362. James D.W., Leak G.M. Grain boundary diffusion of iron, cobalt and nickel in alpha-iron and of iron in gamma-iron // *Phil. Mag. A.* – 1965. – V.12, N117. – P.491-503
363. Balluffi R.W., Kwok Th., Bristowe P.D., Brokman A., Ho P.S., Yip S. Determination of vacancy mechanism for grain boundary self-diffusion by computer simulation // *Scripta Metal.* – 1981. – V.15, N8. – P.951-956
364. Canon R.F., Stark J.P. Grain boundary self-diffusion in nickel // *J. Appl. Phys.* – 1969. – V.40, N11. – P.4366-4373
365. Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Колобов Ю.Р., Пучкарева Л.Н. Сравнительные исследования зернограницной диффузии меди в субмикро- и крупнокристаллическом никеле // *ФММ.* – 1997. – Т.83, №3. – С.112-116
366. Bokstein B.S., Bröse H.D., Trusov L.I., Khvostantseva T.P. Diffusion in nanocrystalline nickel // *Nanostructured Materials.* – 1995. – V.6, N5-8. – P.873-876
367. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B. Grain boundary diffusion and mechanisms of creep of nanostructured metals // *Interface Sci.* – 2002. – V.10, N1. – P.31–36
368. Mendeleev M.I., Zhang H., Srolovitzc D.J. Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination // *J. Mater. Res.* – 2005. – V.20, N5. – P.1146-1153
369. Gupta D. Grain boundary self-diffusion in Au by Ar sputtering technique // *J. Appl. Phys.* – 1973. – V.44, N10. – P.4455-4458
370. Divinski S., Lohmann M., Herzig Chr. Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: Measurements in the types B and C diffusion regimes // *Acta Mater.* – 2001. – V.49, N2. – P.249-261
371. Bokstein B., Razumovskii I. Grain boundary diffusion and segregation in interstitial solid solutions based on BCC transition metals: carbon in niobium // *Interface Sci.* – 2003. – V.11, N1. – P.41–49

372. Векман А.В., Адарич Н.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Агейкова Л.Н. Моделирование зерен нанометрового размера в металлической матрице // ФПСМ. – 2011. Т.8, №2. – С.24-27,
373. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Устойчивость нанокластеров алюминия в матрице идеального кристалла // ФПСМ. – 2015. – Т.12, №4. – С.488-491,
374. Weckman A.V., Dem'yanov B.F The influence of grain boundaries on the resilience of aluminum nanoclusters // Technical Physics Letters. – 2019. – V.45, N2. – P.105-107 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Влияние границ зерен на устойчивость нанокластеров алюминия // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т.45, №3. – С.46-48)
375. Radetic T., Ophus C., Olmsted D.L., Asta M., Dahmen U. Mechanism and dynamics of shrinking island grains in mazed bicrystal thin films of Au // Acta Mater. – 2012. V.60, N20. – P.7051–7063
376. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.И. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наук. Думка, 1988. – 296 с.
377. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – М.: Гостехиздат, 1958. – 368 с.
378. Brailsford A.D., Bollough R. The rate theory of swelling due to void growth in irradiated metals // J. Nucl. Mater. – 1972. – V.44, N2. – P.121-135
379. Konobeev Yu.V., Subbotin A.V., Golubov S.I. The theory of void and interstitial dislocation loop growth in irradiated metals // Radiat. Eff. – 1973. – V.20, N4. – P.265-271
380. Томпсон М.У. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. – М.: Мир, 1971. – 367 с.
381. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов – М.: Атомиздат, 1979. – 269 с.
382. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.

383. Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Sklenicka V., Saxl I. Нанопористость ультракристаллических алюминия и сплава на его основе // ФТТ. – 2007. – Т.49, №10. – С.1787-1790
384. Lapovok R., Tomus D., Mang J., Estrin Y., Lowe T.C. Evolution of nanoscale porosity during equal-channel angular pressing of titanium // Acta Mater. – 2009. – V.57, N10. – 2909-2918
385. Бетехтин В.И., Sklenicka V., Saxl I., Кардашев Б.К., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В. Влияние числа переходов при равноканальном угловом прессовании на упруго-пластические свойства, долговечность и дефектную структуру сплава Al+0.2wt.%Sc // ФТТ. – 2010. Т.52, №8. – С.1517-1523
386. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G., Skiba N.V. Elongated nanoscale voids at deformed special grain boundary structures in nanocrystalline materials // Acta Mater. – 2011. – V.59, N2. – P.678-685
387. Перевезенцев В.Н., Щербань М.Ю., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А. Влияние низкотемпературного отжига на ползучесть субмикроструктурного алюминиевого сплава 1570 // ЖТФ. –2015. – Т.85, №8. – С.63-66
388. Dvorak J., Sklenicka V., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Kral P., Kvapilova M., Svoboda M. The effect of high hydrostatic pressure on creep behaviour of pure Al and a Cu–0.2 wt% Zr alloy processed by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng. A. – 2013. – V.584. – 103-113
389. Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Огородников А.Е. Анализ кинетики эволюции нанопор при отжиге субмикроструктурных материалов // ЖТФ. – 2018. – Т.88, №10. – С.1539-1543
390. Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С. Анализ влияния вакансий деформационного происхождения на диффузионные свойства неравновесных границ зерен // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т.37, №6. – С.88-94
391. Страумал Б.Б., Кильмаметов А.Р., Мазилкин И.А., Корнева А., Земба П., Барецки Б. Фазовые превращения в твердых растворах медь-олово при кручении под высоким давлением // Письма в ЖЭТФ. – 2019. –Т.110, №9. – С.622-627

392. Qi Y., Kosinova A., Kilmametov A.R., Straumal B.B., Rabkin E. Generation and healing of porosity in high purity copper by high-pressure torsion // *Mater. Charact.* – 2018. – V.145. – P.1-9
393. Qi Y., Kosinova A., Kilmametov A.R., Straumal B.B., Rabkin E. Stabilization of ultrafine-grained microstructure in high-purity copper by gas-filled pores produced by severe plastic deformation // *Scripta Mater.* – 2020. – V.178. – P.29-33
394. Qi Y., Kosinova A., Kilmametov A.R., Straumal B.B., Rabkin E. Plastic flow and microstructural instabilities during high-pressure torsion of Cu/ZnO composites // *Mater. Charact.* – 2018. – V.145. – P.389-401
395. Weckman A.V., Dem'yanov B.F. Simulation of the pore formation at grain boundaries in aluminum // *JETP Letters.* – 2020. – V.111, N11. – P.643-646
(Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Моделирование процесса образования пор на границах зерен в алюминии // *Письма в ЖЭТФ.* – 2020. – Т.111, №11. – С.767-771)
396. Dash J.G., Fu H., Wettlaufer J.S. The premelting of ice and its environmental consequences // *Rep. Prog. Phys.* – 1995. – V.58, N1. – P.115-167
397. Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – V.78, N3. – P.695-742
398. Frenken J.W.M., van der Veen J.F. Observation of Surface Melting // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V.54, N2. – P.134-137
399. Frenken J.W.M., Maree P.M.J., van der Veen J.F. Observation of surface-initiated melting // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V.34, N11. – P.7506-7516
400. Chatain D., Rabkin E., Derenne J., Bernardini J. Role of the solid/liquid interface faceting in rapid penetration of a liquid phase along grain boundaries // *Acta Mater.* – 2001. – V.49, N7. – P.1123–1128
401. Luo J., Chiang Y.-M. Wetting and prewetting on ceramic surfaces // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2008. – V.38. – P.227–249
402. Lobkovsky A.E., Warren J.A. Phase field model of premelting of grain boundaries // *Phys Nonlinear Phenom.* – 2002. – V.164, N3-4. – P.202-212

403. Tang M., Carter W.C., Cannon R.M. Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V.73, N2. – P.024102
404. Tang M., Carter W.C., Cannon R.M. Grain boundary order-disorder transitions // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V.41, N23. – P.7691–7695
405. Hsieh T.E., Balluffi R.W. Experimental study of grain boundary melting in aluminum // *Acta Metall.* – 1989. – V.37, N6. – P.1637-1644
406. Demianczuk D.W., Aust K.T. Effect of solute and orientation on the mobility of near-coincidence tilt boundaries in high-purity aluminum // *Acta Metall.* – 1975. – V.23, N10. – P.1149-1162
407. Maksimova E.L., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Transformation of $\Sigma 17$ special tilt boundaries to general boundaries in tin // *Acta Metall.* – 1988. – V.36, N6. – P.1573-1583
408. Watanabe T, Kimura S-I, Karashima S. The effect of a grain boundary structural transformation on sliding in $\langle 1010 \rangle$ -tilt zinc bicrystals // *Phil. Mag. A.* – 1984. – V.49, N6. – P.845-864
409. Luo J. Stabilization of nanoscale quasi-liquid interfacial films in inorganic materials: A review and critical assessment // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2007. – V.32, N1-2. – P.67-109
410. Subramaniama A., Kochb C.T., Cannonc R.M., Rühleb M. Intergranular glassy films: An overview // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V.422, N1-2. – P.3–18
411. Schölhammer J., Baretzky B., Gust W., Mittemeijer E., Straumal B. Grain boundary grooving as an indicator of grain boundary phase transformations // *Interface Science.* – 2001. – V.9, N1-2. – P.43-53
412. Straumal B., Baretzky B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals // *Interface Science.* – 2004. – V.12, N2-3. – P.147-155
413. Ciccotti G., Guillope M., Pontikis V. High-angle grain-boundary premelting transition: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V.27, N9. – P.5576-5585

414. Guillope M., Ciccotti G., Pontikis V. Relations between intergranular diffusion and structure: A molecular dynamics study // *Surface Science*. – 1984. – V.144, N1. – P.67-76
415. Broughton J.Q., Gilmer G.H. Thermodynamic criteria for grain-boundary melting: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V.56, N25. – P.2692-2695
416. Broughton J.Q., Gilmer G.H. Grain-boundary shearing as a test for interface melting // *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.* – 1998. – V.6, N1. – P.87-98
417. Nguyen T., Ho P.S., Kwok T., Nitta C., Yip S. Grain-boundary melting transition in an atomistic simulation model // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V.57, N15. – P.1919-1922
418. Nguyen T., Ho P.S., Kwok T., Nitta C., Yip S. Thermal structural disorder and melting at a crystalline interface // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V.46, N10. – P.6050-6060
419. Deymier P., Taiwo A., Kalonji G. A grain boundary phase transition studied by molecular dynamics // *Acta Metall.* – 1987. – V.35, N11. – P.2719-2730
420. Lutsko J.F., Wolf D., Phillpot S.R., Yip S. Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in metals using an embedded-atom-method potential // *Phys. Rev. B*. – 1989. – V.40, N5. P.2841-2855
421. Koblinski P., Phillpot S. R., Wolf D. Thermodynamic criterion for the stability of amorphous intergranular films in covalent materials // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77, N14. – P.2965-2968
422. Koblinski P., Wolf D., Phillpot S. R., Gleiter H. Self-diffusion in high-angle fcc metal grain boundaries by molecular dynamics simulation // *Phil. Mag. A*. – 1999. – V.79, N11. – P.2735-2761
423. Williams P.L., Mishin Y. Thermodynamics of grain boundary premelting in alloys. II. Atomistic simulation // *Acta Mater.* – 2009. – V.57, N13. – P.3786-3794
424. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ // *УФН*. – 1974. – Т.114, вып.1. – С.3-40

425. Weckman A.V., Demyanov B.F., Dragunov A.S. Simulation of the process of grain-boundary melting in aluminum // Russ. Phys. J. – 2016. – V.58, N12. – P.1732-1740 (Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Моделирование процесса плавления границ зерен в алюминии // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т.58, № 12. – С. 58-65)
426. Дебай П. Молекулярная структура жидкостей // УФН. – 1934. – Т.14, вып.7. – С.846-856
427. Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. – М.: Изд-во «Мир», 1969. – 420 с.
428. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
429. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
430. Вильсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
431. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1975. – 592 с
432. Vitek V. Stacking faults on {111} and {110} plans in aluminium. // Scripta Metall. – 1975. – V.9. – P.611-615