

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002

ВЛИЯНИЕ ПЛОСКОСТИ ЗАЛЕГАНИЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ САМОДИФФУЗИЮ

Анатолий Валериевич Векман^{1†}, Борис Фёдорович Демьянов²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

¹ weckman@list.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2255-4752>

² bfdemyanov@mail.ru

Аннотация. Методами компьютерного моделирования проведено исследование зернограничной самодиффузии по несимметричным границам зерен с осью разориентации [111]. Угол разориентации несимметричных границ соответствует углу разориентации специальной границы зерен $\Sigma 13(134)$. Расчет проводился с использованием парного потенциала Морзе и многочастичного потенциала Клери-Розато. Показано, что структуру несимметричных границ можно описать в модели структурных единиц – все границы содержат структурные элементы характерные для границы $\Sigma 13(134)$. Проведен расчет коэффициентов зернограничной диффузии и построены аррениусовские зависимости, по которым определены энергии активации диффузии. Зависимости имеют от двух до трех линейных участков. Обнаружено, что при высоких температурах зернограничная область аморфизуется раньше прилегающих зерен. Это позволяет утверждать, что границы плавятся при более низких температурах, которые составили от 0,91 до 0,97 температуры плавления.

Ключевые слова: граница зерен, компьютерное моделирование, структурно-вакансионная модель, зернограничная диффузия, плавление границ зерен.

Для цитирования: Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Влияние плоскости залегания границы зерен на зернограничную самодиффузию // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 283–293. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002.

Original article

GRAIN BOUNDARY SELF-DIFFUSION: INFLUENCE OF THE PLANE OF BOUNDARIES

Anatoliy V. Weckman^{1†}, Boris F. Dem'yanov²

^{1,2} Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

¹ weckman@list.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2255-4752>

² bfdemyanov@mail.ru

Abstract. The computer simulation methods have been applied to calculate grain boundary self-diffusion of asymmetric tilt grain boundaries with the misorientation axis [111]. The misorientation angle of asymmetrical boundaries corresponds to the misorientation angle of the special grain boundary $\Sigma 13(134)$. The calculations have been carried out with the use of the Morse pair potential and the Cleri-Rosato many-body potential. The structure of asymmetric boundaries can be described in the model of structural units – all boundaries contain structural elements characteristic of the special grain boundary $\Sigma 13(134)$. We calculated the coefficients of grain boundary diffusion and constructed Arrhenius dependencies, from which we determined the activation energies of diffusion. These dependencies have from two to three linear sections. We found that at high temperatures the grain boundary region amorphizes before the adjacent grains. This suggests that the boundaries melt at lower temperatures, which ranged from 0.91 to 0.97 melting temperatures.

Keywords: grain boundary, computer simulation, structural vacancy model, grain boundary diffusion, melting of grain boundaries.

For citation: Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2024). Grain boundary self-diffusion: influence of the plane of boundaries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 283–293. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.002.

Введение

Скорость диффузии по границам зерен (ГЗ) значительно превышает, объемную диффузию. Данный факт известен довольно давно и обусловлен значительным избыточным свободным объемом, и повышенной энергией атомов в области границы. В научной литературные данные по диффузии встречаются достаточно часто. Изучение зенограничной диффузии проводится как экспериментальными методами, так и с помощью методов компьютерного моделирования. Обзор экспериментальных работ можно найти в работе [1]. Авторы подчеркивают, что интерпретация экспериментальных результатов иногда неоднозначна из-за неоднородности структуры ГЗ, наличия компонентов наклона и кручения, флуктуаций в ориентации плоскости границы и других факторов, которые выходят за рамки диффузионных измерений. Этим трудностей удастся избежать при исследовании диффузии по ГЗ с помощью компьютерного моделирования. Однако, объектом таких исследования чаще всего являются хорошо изученные специальные границы с низким индексом обратной плотности совпадающих узлов Σ . Так в работе [2] проведено исследование диффузии по ГЗ с малыми значениями Σ : $\Sigma 5(012)$ и $\Sigma 5(013)$ с осью разориентации $[100]$; $\Sigma 9(221)$ и $\Sigma 11(113)$ с осью разориентации $[110]$; $\Sigma 7(123)$ и $\Sigma 13(134)$ с осью разориентации $[111]$, а в работе [3] этих же авторов $\Sigma 5(012)$ $\Sigma 5(013)$ и $\Sigma 17(035)$ осью разориентации $[100]$. В работах [4-6] было также проведено моделирование диффузии по специальным границам $\Sigma 5$. Авторы [7] исследовали диффузию по девяти специальным границам наклона с параметром Σ от 5 до 41 с осью разориентации $[100]$, а в работе [8] – $\Sigma 19(235)$ с осью разориентации $[111]$.

Исследованию диффузии по несимметричным границам зерен было проведено в работе [9]. В качестве объектов исследования выбрана специальная ГЗ $\Sigma 5(013)$ в никеле и серия несимметричных границ с таким же углом разориентации. Показано, что коэффициент самодиффузии сильно зависит от плоскости залегания границы при низкой температуре, но практически не зависит при высокой температуре.

Энергия активации по симметричной границе значительно выше, чем на для несимметричных.

Структура несимметричных границ зерен

Настоящая работа посвящена изучению диффузии по несимметричным границам зерен в алюминии с углом разориентации $\Theta = 27,80^\circ$ в интервале температур $0,45T_m < T < T_m$, где T_m – температура плавления. Данный угол был выбран так как он является углом разориентации симметричной границы наклона $\Sigma 13(134)$ с осью разориентации $[111]$, которая является выделенной на энергетических кривых [10-11]. На рис.1 представлена схема построения несимметричных ГЗ изучаемых в данной работе, при этом оси лабораторной системы координат располагались следующим образом: ось Ox совпадает с осью разориентации границы; ось Oy – вдоль плоскости границы перпендикулярно оси разориентации; ось Oz – перпендикулярно плоскости ГЗ. Данные границы сформированы поворотом верхнего кристалла на углы Θ_1 , значения которых соответствуют специальным границам зерен, а Θ_2 берется такой, чтобы в сумме этих двух углов получалось значение $\Theta = 27,80^\circ$.

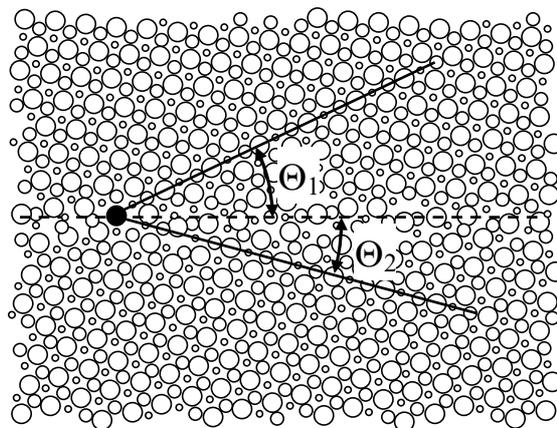


Рис.1. Построение несимметричных ГЗ

Fig.1. Construction of the structure of asymmetrical grain boundaries

Углы Θ_1 равны половине углов разориентации симметричных границ зерен, которые в модели РСУ являются специальными ГЗ с обратной плотностью совпадающих узлов Σ . Значения Σ и соответствующие им углы Θ_1 приведены в таблице 1. В таблице также приведены значения углов Θ_2 и индексы Миллера ($h k l$) плоскости залегания границы относительно верхнего кристалла, которые мы будем использовать для идентификации границ.

Таблица 1. Кристаллографические параметры ГЗ: обратная плотность совпадающих узлов (Σ), плоскость залегания границы ($h k l$) и углы разориентации несимметричных границ (Θ_1, Θ_2)

Table 1. Special GBs parameters: the reciprocal density of the coincidence sites (Σ); Miller indices of the GBs plane ($h k l$) and misorientation angle (Θ)

Σ	($h k l$)	$\Theta_1, ^\circ$	$\Theta_2, ^\circ$
19	(2 3 5)	23,4132	4,3825
7	(1 2 3)	19,1066	8,6892
39	(2 5 7)	16,1021	11,6937
13	(1 3 4)	13,8979	13,8979
21	(1 4 5)	10,8934	16,9024
31	(1 5 6)	8,9483	18,8475
57	(1 7 8)	6,5868	21,2089

В качестве исходной конфигурации атомов вблизи ГЗ использовалась простая геометрическая процедура как в модели РСУ, то есть две половинки бикристалла поворачиваются вокруг оси, проходящей через один из атомных рядов. При этом угол поворота одного из сопрягающихся кристаллических блоков не зависит от другого.

Расчеты проводились с использованием парного потенциала Морзе [12] и многочастичного потенциала Клери-Розато [13]. Параметры потенциала Морзе взяты из [14], а Клери-Розато из [13]. Сравнение данных, полученных при использовании двух разных потенциалов, показало, что структура ГЗ не зависит от выбора вида потенциала [10, 15]. Простое геометрическое построение границы предполагает, что часть атомов в области ГЗ находятся на расстоянии, отличающемся от равновесного, в результате чего граница имеет высокое значение энергии. Введение дополнительных атомов и вакансий стабилизирует структуру границы и значительно понижает ее энергию [16]. Данная

процедура называется вакансионной релаксацией [17, 18]. После вакансионной релаксации проводится смещение атомов под действием межатомных сил, которое дополнительно понижает энергию ГЗ и стабилизирует ее структуру.

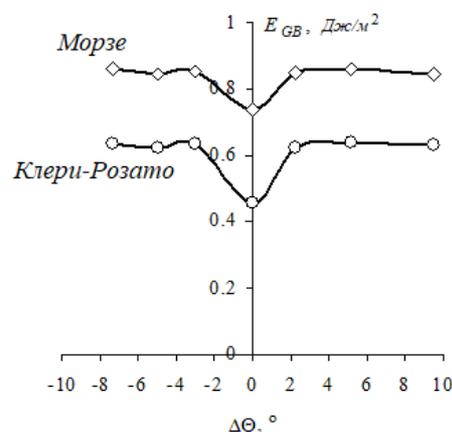
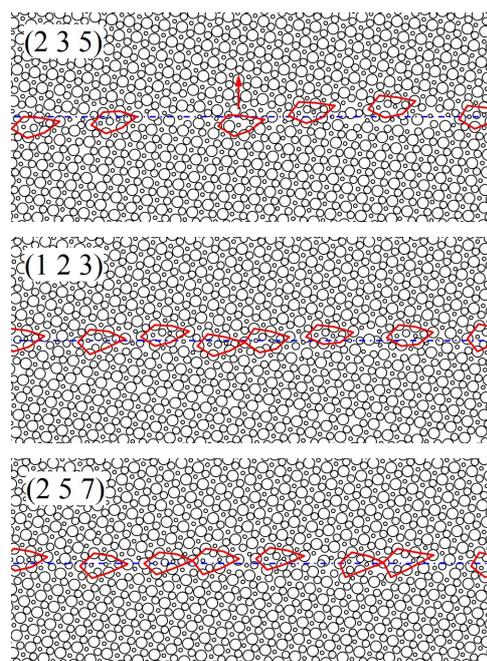


Рис.2. Энергия несимметричных ГЗ

Fig.2. Energy of asymmetrical grain boundaries

Для сравнения энергий исследуемых ГЗ на рис.2 изображены зависимость энергии ГЗ от параметра $\Delta\Theta = \Theta_1 - \Theta_2/2$. Значению $\Delta\Theta = 0$ соответствует симметричная граница $\Sigma 13(134)$, а остальные несимметричные ГЗ. Видно, что ГЗ $\Sigma 13(134)$, являющаяся специальной, имеет значительно более низкую энергию, чем несимметричные границы как при расчете парным, так и многочастичным потенциалом.



a)

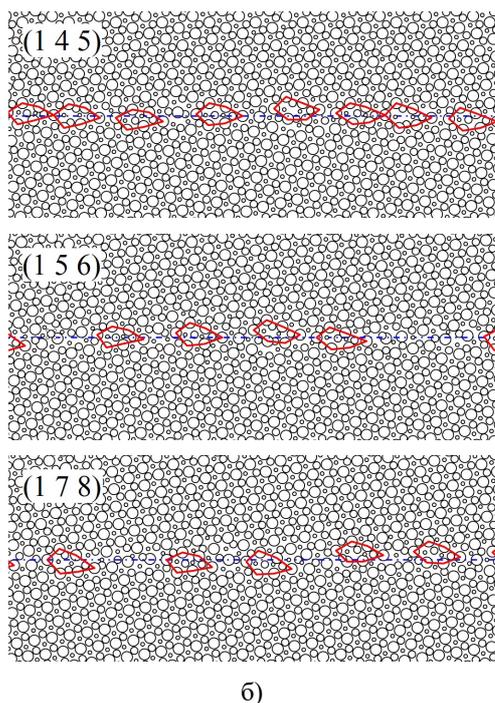


Рис.3. Структура несимметричных ГЗ:
а) $\Theta_1 > \Theta/2$; б) $\Theta_1 < \Theta/2$

Fig.3. Structure of asymmetrical grain boundaries:
а) $\Theta_1 > \Theta/2$; б) $\Theta_1 < \Theta/2$

В работе [10] было показано, что симметричная граница $\Sigma 13(134)$ состоит из одинаковых структур элементов, которые строго чередуются друг с другом. Изучение структуры несимметричных границ показало, что все они состоят из таких же структурных элементов (рис.3), которые являются деформированными и развернутыми относительно плоскости границы, причем, чем больше разница между Θ_1 и Θ_2 , тем более деформированы эти элементы. Расстояние между элементами изменяется от минимального до нескольких параметров решетки. Граница (156) содержит в своей структуре участки, которые не удалось описать ее с помощью модели структурных единиц.

Методика исследования изотропии атомных перескоков атомов

Как показано в работе [19] выделяют три основных механизма зернограницной самодиффузии: вакансионный, трубочный и миграция атомов по зернограницным вакансиям. При вакансионном механизме вакансии мигрируют по местам атомов в структурной единице. Направления перескоков отражают атомную конфигурацию структурных единиц. Данный ме-

ханизм реализуется в ГЗ с низким значением избыточного объема и достаточно однородным по распределению. Миграция атомов по зернограницным вакансиям, образование которых происходит за счет перестройки структуры ГЗ при тепловом движении атомов, это блуждание атомов из одной структурной единицы в другую. Образование зернограницной вакансии может происходить в любой области структурной единицы, поэтому направления перескоков по распределенным вакансиям имеют хаотический характер. Трубочный механизм – это механизм, при котором осуществляется перемещение атомов по тем ГЗ, в которых имеются каналы с повышенным, по сравнению со средним значением, локальным свободным объемом. Для определения механизмов самодиффузии отслеживалось индивидуальное движение атомов. Направление и величина скачка представляется в виде отрезка, соединяющего начальное и конечное положения атома. Для анализа всей совокупности перемещений атомов в работе использовался следующий прием: в течение некоторого интервала времени отслеживались все скачки атомов в области дефекта. Определялись координаты начального и конечного положения атомов. Затем, все отрезки совмещались точками своих начальных положений, в результате, получалась трехмерная фигура, дающая наглядное представление об изотропии элементарных перескоков атомов в процессе диффузии. Полученные фигуры были названы ежами [20]. На рис.4а представлены проекции ежей на плоскость перпендикулярную оси разориентации (левые проекции) и плоскость ГЗ (правые проекции) для специальной ГЗ $\Sigma 13(134)$ при различных температурах. Однако использование ежей хоть и удобно для наглядного представления об изотропии перескоков, все же недостаточно для проведения анализа. При проведении анализа мы использовали картины, названные нами картами изотропии, которые строились следующим образом. В сферической системе координат направление перескоков определяется углом φ , отсчитываемым от оси разориентации в плоскости ГЗ, и углом θ от направления перпендикуляра к плоскости границы. Каждый перескок отмечался точкой на плоскости, координатами которой являются углы φ (горизонтальная ось) и θ (вертикальная ось). Карты изотропии перескоков для границы $\Sigma 13(134)$ изображены на рис.4б. Если точка попадает в область карты с коорди-

натами φ близкими к нулю, то такой перескок совершается вдоль оси разориентации границы, а если этот угол близок к $\pi/2$ – перпендикулярно ей. Если угол θ близок к нулю, то перескоки

совершаются перпендикулярно плоскости границы, а если этот угол близок к $\pi/2$ – то в плоскости ГЗ.

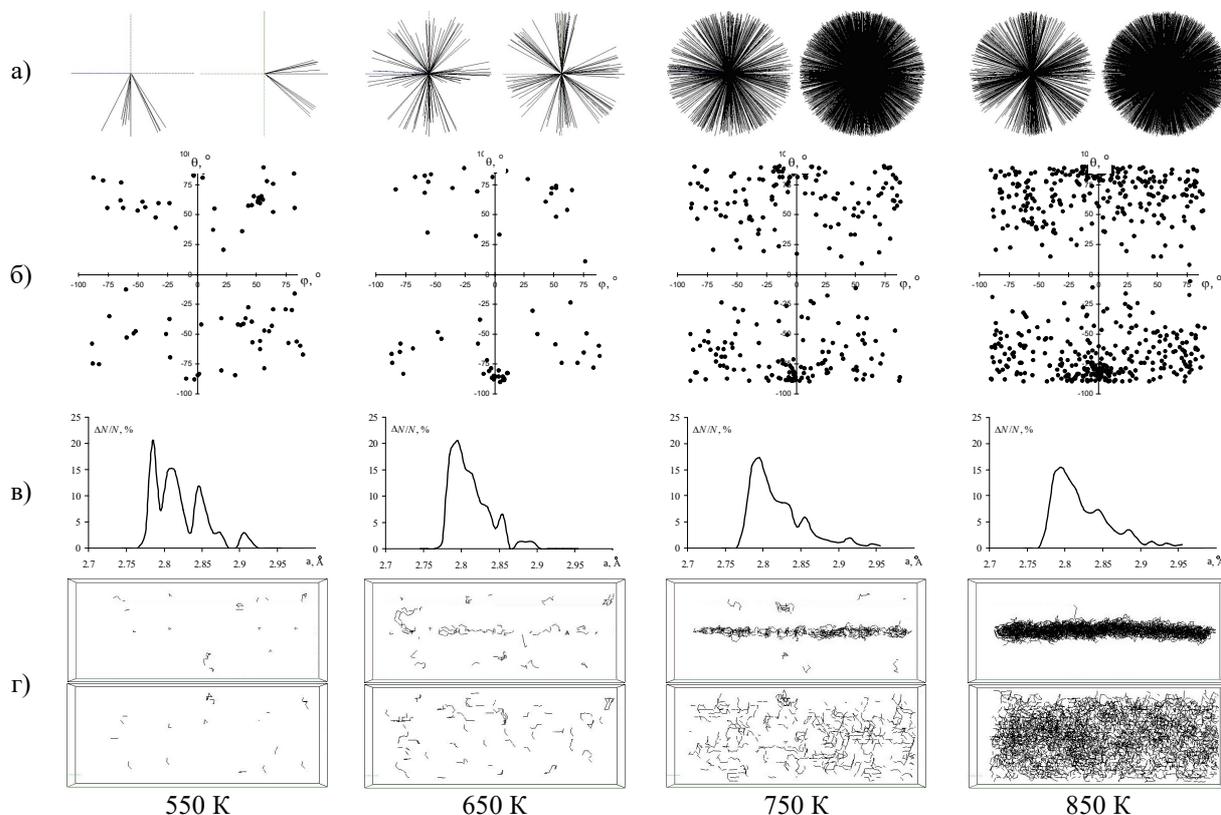


Рис.4. Зависимость изотропии самодиффузии по специальной ГЗ $\Sigma 13(134)$ от температуры: а) «ежи»; б) карты изотропии; в) длина скачков атомов; г) треки вакансий

Fig.4. Dependence of the isotropy of self-diffusion along a special GB $\Sigma 13(134)$ on temperature: а) «hedgehogs»; б) isotropy maps; в) length of atomic jumps; г) atomic tracks

Из рисунка видно, что при низких температурах (550 К и 650 К) наблюдается явно выраженная анизотропия перескоков. Наибольшее число перескоков соответствует углам $\varphi \approx \theta \approx 75^\circ$, что соответствует перескокам в кристаллографическом направлении $[110]$. Данное обстоятельство обусловлено строением границы, которая состоит из коротких структурных элементов и в границе отсутствуют каналы для беспрепятственного движения атомов. По мере увеличения температуры все более проявляется хаотическая компонента. Уже при температуре 750 К угол φ становится практически любой, что свидетельствует о перескоках в произвольном направлении относительно оси разориентации. С другой стороны даже при 850 К перескоков с углом $\theta \approx 0^\circ$ практически нет, то есть большинство перескоков совершается в плоскости границы. Изменение карт изо-

тропии свидетельствует о смене механизма диффузии. По длине скачка атома α можно судить о доле перемещений атомов по вакансионному механизму. При вакансионном механизме длина скачка равна межатомному расстоянию. На рис.4в приведены функции распределения количества скачков от их длины, выраженные в процентах при различных температурах. Видно, что с увеличением температуры доля скачков соответствующих межатомному расстоянию уменьшается, тогда как доля более длинных скачков значительно возрастает. Это так же свидетельствует о значительной доле перескоков по механизму миграции атомов по зернограничным вакансиям.

В процессе самодиффузии по вакансионному механизму происходит последовательное перемещение атомов на одно межатомное расстояние. Вакансия же, вызывающая данную се-

рию перескоков, может перемещаться на большие расстояния. Совокупность всех перескоков за определенный интервал времени при определенной температуре создает трехмерную картину траекторий движения вакансий, которая проецировалась на плоскость перпендикулярную к оси разориентации ГЗ (верхняя проекция) и на плоскость границы (нижняя проекция) в зависимости от температуры (рис.4г). При низких температурах движение атомов имеет явно выраженный вакансионный характер, причем скачки в границе практически отсутствуют. При повышении температуры увеличивается доля перескоков в границе, при этом атомы двигаются преимущественно вдоль оси разориентации. При дальнейшем увеличении температуры практически все скачки лежат вблизи плоскости границы.

Изотропия атомных перескоков атомов несимметричных ГЗ

Анализ ежей и карт анизотропии для несимметричных ГЗ показал, что все для всех температур наблюдается выделенное направление перескоков вдоль оси разориентации. Однако с увеличением температуры перескок приобретает значительную хаотическую составляющую. По картам изотропии было определено, что для всех температур перескоки с углом $\varphi = 0^\circ$ отсутствуют, то есть атомы не перемещаются перпендикулярно плоскости ГЗ. Для двух границ (123) и (178) направление перескоков совершается в плоскости границы практически в любых направлениях. Для остальных явно выражены два направления – вдоль оси разориентации и перпендикулярно ей для всех температур. По мере повышения температуры доля скачков не соответствующих этим направлениям значительно возрастает. При температурах близких к температуре плавления (~900 К), атомы совершают скачки практически в любых направлениях вдоль ГЗ, хотя статистически наибольшее количество скачков, по-прежнему, происходит вдоль оси разориентации и перпендикулярно ей.

Полную картину об изотропии движения атомов, если одновременно рассмотреть ежи, карты изотропии и треки вакансий. Изучение треков показало, что при низких температурах перескоки совершается в локальных областях границы. Интенсивность перескоков зависит от кристаллогеометрии границы и степени деформации структурных элементов. В частности для

двух границ (235) и (178) углы Θ_1 и Θ_2 отличаются друг от друга достаточно сильно, поэтому в их структуре есть сильно деформированные структурные элементы. Как следствие диффузионное движение происходит по всей плоскости границы равномерно, причем наиболее интенсивно диффузия происходит по сильно деформированным участкам границы. Для примера, на рис.5а изображена граница (078) с наложением диффузионного движения на нее. И наоборот, границы (257) и (145) имеют в своей структуре много почти идеальных структурных элементов, поэтому большие участки данной ГЗ не подвержены диффузионному движению атомов (рис.5б).

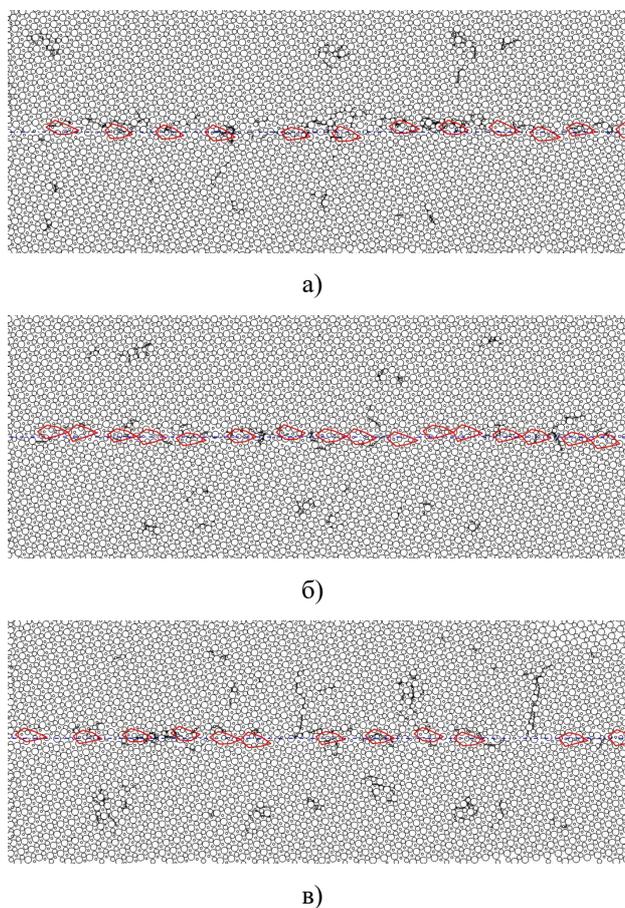


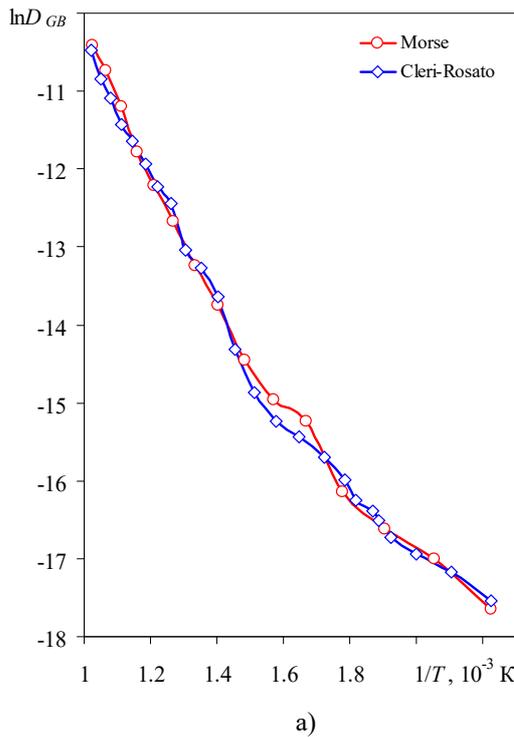
Рис.5. Диаграммы перескоков атомов с наложенными на них структурными элементами:
а – (178), б – (145), в – (156)

Fig.5. Diagrams of atomic jumps with structural grain boundaries: a – (178), b – (145), c – (156)

По мере увеличения температуры интенсивность перескоков атомов возрастает, а ширина диффузионной зоны увеличивается. Кроме того как показано в работе [21] решеточные вакансии в процессе диффузионного движения

стекаются к границе. При больших температурах диффузионная зона имеет ширину порядка двух параметров решетки, а перескоки совершаются почти по всей длине границы. Анализ показал, что в процессе нагрева в структуре границ образуются области с сильно деформированной структурой, в которой и происходит наиболее интенсивное движение атомов. Таким образом, смена механизма самодиффузии происходит и в несимметричных ГЗ. Однако в силу нерегулярности структуры таких границ эти изменения происходят не так явно, как для специальных ГЗ.

Как было отмечено выше граница (156) содержит в своей структуре участки, которые не удалось описать в рамках модели структурных единиц. При более внимательном рассмотрении видно, что в этих участках примыкают два, почти идеальных кристалла, поэтому диффузия по ним отсутствует (рис.5в).



Параметры зернограничной диффузии

Как следует из рис.4в, при диффузии по ГЗ расстояние перескока близко к радиусу первой координационной сферы, так как структура границы сохраняет ближний порядок. Межатомные расстояния в области границы могут уменьшаться или увеличиваться на несколько процентов, что не превышает обычные значения погрешности при экспериментальных определениях коэффициента диффузии. Поэтому предположение о длине единичного перескока равного радиусу первой координационной сферы является допустимым при исследовании механизмов диффузии в областях с избыточным и стесненным свободным объемом. Однако, энергия активации диффузии в области ГЗ может существенно понижаться.

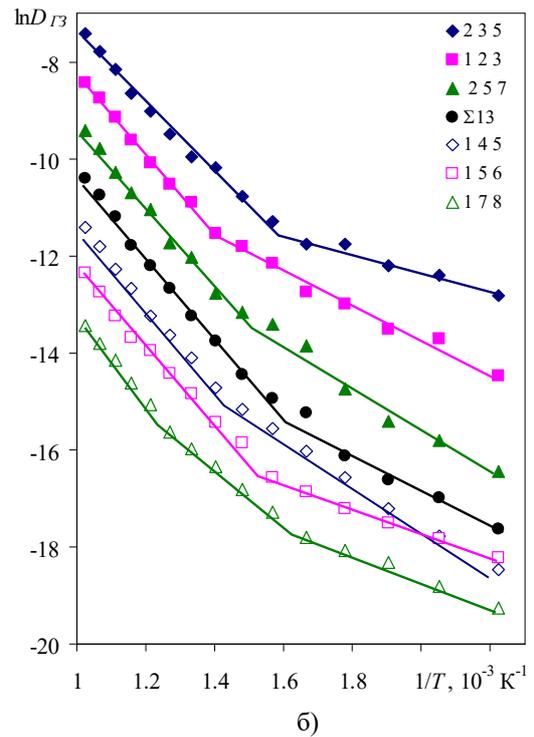


Рис.6. Температурные зависимости $\ln D_{GB}$: а) специальная ГЗ $\Sigma 13(134)$; б) несимметричные ГЗ

Fig.6. Temperature dependencies $\ln D_{GB}$: а) special GB $\Sigma 13(134)$; б) asymmetric GBs

Параметры самодиффузии в данной работе находились из наблюдений за перемещением атомов в процессе нагрева кристалла, содержащего границу. Коэффициенты самодиффузии определялись по количеству перескоков атомов (Γ) в соответствии с выражением [22]

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

где $\alpha = r_1 = a\sqrt{2}/2$ – расстояние, на которое атом совершает единичный скачок. На рис.6а представлены результаты расчетов коэффициентов диффузии для ГЗ $\Sigma 13(134)$ разными потенциалами. Как видно из рисунка коэффициенты диффузии имеют близкие значения. Кроме того на зависимости явно прослеживается

два линейных участка, а следовательно при определенной температуре происходит смена механизма диффузии. Как было показано в работе [23] изменение наклона аррениусовской зависимости связано с перестройкой структуры данной границы. На рис.6б приведены зависимости коэффициентов диффузии для несимметричных ГЗ от температуры. Каждая точка является усредненным значением коэффициента диффузии, полученным с использованием потенциала Морзе и Клери-Розато. Для удобства эти зависимости разнесены по вертикальной оси, так как значения коэффициентов диффузии имеют близкие значения. Для границ с $\Theta_1 > \Theta/2$ значения логарифма коэффициентов диффузии увеличены, а для $\Theta_1 < \Theta/2$ уменьшены путем добавления $\pm 0,5$, $\pm 1,0$ и $\pm 1,5$. Для сравнения на рисунке приведена зависимость для симметричной ГЗ $\Sigma 13(134)$, значения коэффициентов диффузии для которой не изменены.

Таблица 2. Параметры зернограницной самодиффузии: энергия активации (в кДж/моль и эВ) и предэкспоненциальный множитель ($\text{см}^2/\text{с}$)

Table 2. Parameters of grain-boundary self-diffusion: activation energy (kJ/mol and eV) and pre-exponent (cm^2/s)

ГЗ	Q , кДж/моль	Q , эВ	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$
$\Theta_1 > \Theta/2$			
(2 3 5)	58,7	0,605	$3,48 \cdot 10^{-06}$
	16,6	0,172	$1,19 \cdot 10^{-09}$
(1 2 3)	68,9	0,711	$1,59 \cdot 10^{-05}$
	29,2	0,301	$1,68 \cdot 10^{-08}$
(2 5 7)	69,6	0,718	$1,46 \cdot 10^{-05}$
	39,0	0,402	$7,51 \cdot 10^{-08}$
$\Theta_1 < \Theta/2$			
(1 4 5)	73,1	0,754	$2,33 \cdot 10^{-05}$
	38,1	0,393	$6,29 \cdot 10^{-08}$
(1 5 6)	63,4	0,654	$6,83 \cdot 10^{-06}$
	20,7	0,213	$2,20 \cdot 10^{-09}$
(1 7 8)	72,7	0,749	$2,30 \cdot 10^{-05}$
	46,2	0,477	$3,83 \cdot 10^{-07}$
	21,8	0,225	$3,03 \cdot 10^{-09}$

По графикам были определены параметры аррениусовских зависимостей зернограницной самодиффузии. Значения параметров самодиффузии (D_0 и Q) приведены в таблице 2. Увеличение энергии активации с повышением температуры связано, видимо, с трансформацией структурных элементов границ и увеличение

доли перескоков атомов по зернограницным вакансиям.

Плавление ГЗ

Высокотемпературные участки зернограницной диффузии характеризуются почти одинаковыми наклонами аррениусовской зависимости, но захватывают различные температурные интервалы. Так для ГЗ (235) этот участок начинается при температурах ~ 650 К, для границы (178) более 800 К, а для остальных при различных температурах между этими температурами. Это дает право предполагать, что плавление ГЗ также происходит при различных температурах. В работе [24] была разработана методика определения температуры плавления ГЗ и показано, что границы могут плавиться как при температуре ниже температуры плавления монокристалла, так и выше нее. В нашей работе молекулярно-динамический эксперимент проводился до температур, при которых бикристалл, содержащий границу, полностью терял упорядоченность структуры, то есть приходил в расплавленное состояние. Для сравнения мы провели эксперимент по плавлению монокристалла с равновесным количеством вакансий по методике, описанной в [24] с использованием как потенциала Морзе, так и потенциала Клери-Розато.

Расчеты показали, что границы плавятся при различных температурах ниже температуры плавления монокристалла. Данные по этим температурам приведены в таблице 3.

Значения температуры плавления ГЗ T_{GB} представлены относительно температуры плавления монокристалла T_m с равновесным количеством вакансий. Самую высокую температуру плавления имеют границы (257) и (145). Для этих границ углы Θ_1 и Θ_2 имеют близкие значения, поэтому структурные элементы в них являются наименее деформированными, а структурные элементы располагаются плотно друг к другу либо на небольшом расстоянии. Вследствие этого диффузионное движение атомов в области границы незначительно (рис.5б). Самую низкую температуру имеют границы (235) и (178). Они состоят из наиболее деформированных структурных. Диффузия атомов по данным границ протекает наиболее интенсивно (рис.5а), что и влияет на температуру разупорядочения зернограницного слоя.

Таблица 3. Температура плавления несимметричных ГЗ (T_{GB}/T_m), область зарождения жидкой фазы и ширина проплавленной зоны**Table 3.** Melting temperature of asymmetrical grain boundaries (T_{GB}/T_m), phase initiation region and melting zone width

ГЗ	Морзе			Клери-Розато		
	T_{GB}/T_m	Область начала	Ширина	T_{GB}/T_m	Область начала	Ширина
(2 3 5)	0,931	<i>top</i>	<i>low</i>	0,908	<i>top</i>	<i>low</i>
(1 2 3)	0,940	<i>top</i>	<i>low</i>	0,925	<i>top</i>	<i>middle</i>
(2 5 7)	0,968	<i>centre</i>	<i>middle</i>	0,963	<i>centre</i>	<i>high</i>
(1 4 5)	0,966	<i>centre</i>	<i>high</i>	0,931	<i>centre</i>	<i>middle</i>
(1 5 6)	0,963	<i>bottom</i>	<i>middle</i>	0,925	<i>centre</i>	<i>middle</i>
(1 7 8)	0,908	<i>bottom</i>	<i>low</i>	0,905	<i>bottom</i>	<i>low</i>

В таблице также отражены области, в которых происходит зарождение жидкой фазы и ширина расплавленного слоя. Словом «*top*» обозначено зерно с углом Θ_1 , «*bottom*» – зерно с углом Θ_2 . Если жидкая фаза зарождается в плоскости границы, то «*center*». Ширина проплавленной зоны составила «*low*» менее двух параметров кристаллической решетки, «*middle*» – от двух до четырех параметров решетки, «*high*» – более четырех параметров решетки.

Заключение и выводы

В работе проведено исследование зернограничной самодиффузии по несимметричным границам зерен с осью разориентации [111]. Проведено сопоставление характера самодиффузии и структуры границ. Исследованы процессы высокотемпературной зернограничной диффузии. По работе сделаны следующие выводы.

1. Все исследованные несимметричные границы состоят из таких же структурных элементов, как и специальная граница $\Sigma 13(134)$, которые являются деформированными и развернутыми относительно плоскости границы. Расстояние между элементами изменяется от нуля до полутора параметров решетки. Для двух границ существуют участки, которые не удалось описать в модели структурных единиц.

2. Перескоки атомов в проекции на плоскость перпендикулярной оси разориентации показывают анизотропию перескоков для всех температур. С увеличением температуры перескоки приобретают значительную хаотическую составляющую. В проекции на плоскость ГЗ анизотропия перескоков является гораздо менее выраженной. Диффузия происходит наиболее активно по тем ГЗ структурные элементы которых наиболее деформированы.

3. Построены зависимости Аррениуса по которым определены параметры зернограничной диффузии. На зависимостях можно выделить высокотемпературную и низкотемпературную области. Наклоны всех графиков в высокотемпературной области одинаковые, т.к. при высокой температуре границы утрачивает свою структурную индивидуальность. В низкотемпературной области графики имеют от одного до двух линейных участков. Изменение наклона можно интерпретировать как смену преимущественного механизма самодиффузии.

4. Проведено исследование плавления по границам зерен. При высоких температурах зернограничная область аморфизуется раньше прилегающих зерен. Это позволяет утверждать, что границы плавятся при более низких температурах, которые составили от 0,91 до 0,97 температуры плавления монокристалла с равновесным количеством вакансий.

Список литературы

- Mishin Y., Herzig Chr. Grain boundary diffusion: recent progress and future research // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 260, N 1–2. P. 55–71.
- Suzuki A., Mishin Y. Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // Interface Science. 2003. V. 11, N 1. P. 131–148.
- Suzuki A., Mishin Y. Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures // J. Mater. Sci. 2005. V.40, N 12. P. 3155–3161.
- Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // Phys. Rev. B. 2009. V. 79, N 17. P. 174110.
- Frolov T., Olmsted D.L., Asta M., Mishin Y. Structural phase transformations in metallic

- grain boundaries // *Nat. Commun.* 2013. N 4. P. 1899.
6. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене // *ФТТ.* 2014. Т. 56, № 5. С. 988–994.
7. 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, N 3. P. 035102.
8. Yang S., Yun S.-H., Oda T. Molecular dynamics simulation on stability and diffusivity of hydrogen around a $\langle 111 \rangle$ symmetric tilt grain boundary in bcc-Fe // *Fusion Eng. Des.* 2018. V. 131. P. 105–110.
9. Mendeleev M.I., Zhang H., Srolovitz D.J. Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20, N 5. P. 1146–1153.
10. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Базовые элементы структуры границ зерен наклона. Часть 2. Ось разориентации [110] и [111] // *ФТТ.* 2021. Т. 63, № 1. С. 55–64.
11. Векман А.В., Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Адарич Н.В. Энергетический спектр границ зерен наклона в меди // *Изв. вузов. Физика.* 2012. Т. 55, № 7. С. 65–71.
12. Morse P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // *Phys. Rev.* 1929. V. 34, N 1. P. 57–64.
13. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48, N 1. P. 22–33.
14. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Атомная структура антифазной границы и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой L_{12} // *ФММ.* 1984. Т. 58, № 2. С. 336–343.
15. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С. Моделирование границ зерен: роль потенциала межатомного взаимодействия // *Известия АлтГУ.* 2018. № 1(99). С. 11–18
16. Векман А.В., Демьянов Б.Ф. Структурно-вакансионная модель границ зерен // *ФММ.* 2019. Т. 120, № 1. С. 53–62.
17. 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.
18. 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.
19. Демьянов Б.Ф., Драгунов А.С., Векман А.В. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии // *Известия АлтГУ.* 2010. № 1–2(65). С. 158–161.
20. Драгунов А.С. Влияние атомной структуры на механизмы самодиффузии по границам зерен наклона в алюминии: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2012. 23 с.
21. 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.
22. Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу / под ред. Л.Г. Асламазова. М.: Наука, 1984. 208 с.
23. Векман А.В., Демьянов Б.Ф., Шмаков И.А. Коэффициенты зернограницной самодиффузии в алюминии (компьютерный расчет) // *Известия АлтГУ.* 2013. № 1–2(77). С. 141–145.
24. 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.

Информация об авторах

А. В. Векман – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Б. Ф. Демьянов – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

- Mishin, Y. & Herzig, Chr. (1999). Grain boundary diffusion: recent progress and future research. *Mater. Sci. Eng. A.*, 260(1–2), 55–71.
- Suzuki, A. & Mishin, Y. (2003). Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries. *Interface Science*, 11(1), 131–148.
- Suzuki, A. & Mishin, Y. (2005). Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures. *J. Mater. Sci.*, 40(12), 3155–3161.
- Frolov, T. & Mishin, Y. (2009). Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction. *Phys. Rev. B.*, 79(17), 174110.

5. Frolov, T., Olmsted, D. L., Asta, M. & Mishin, Y. (2013). Structural phase transformations in metallic grain boundaries. *Nat. Commun*, (4), 1899.
6. Novoselov, I. I., Kuksin, A. Yu. & Yanilkin, A. V. (2014). Diffusion coefficients of vacancies and interstitials along tilt grain boundaries in molybdenum. *Physics of the Solid State*, 56(5), 1025–1032.
7. Mohammadzadeh, R. & Mohammadzadeh, M. (2018). Effect of grain boundary misorientation on the apparent diffusivity in nanocrystalline aluminum by atomistic simulation study. *J. Appl. Phys.*, 124(3), 035102.
8. Yang, S., Yun, S.-H. & Oda, T. (2018). Molecular dynamics simulation on stability and diffusivity of hydrogen around a $\langle 111 \rangle$ symmetric tilt grain boundary in bcc-Fe. *Fusion Eng. Des.*, 131, 105–110.
9. Mendeleev, M. I., Zhang, H. & Srolovitz, D. J. (2005). Grain boundary self-diffusion in Ni: Effect of boundary inclination. *J. Mater. Res.*, 20(5), 1146–1153.
10. Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2021). Basic structural units of tilt grain boundaries. II. Misorientation axes $[110]$ and $[111]$. *Physics of the Solid State*, 63(1), 54–63.
11. Weckman, A. V., Dragunov, A. S., Dem'yanov, B. F. & Adarich, N. V. (2012). Energy spectrum of tilt grain boundaries in copper. *Russian Physics Journal*, 55(7), P.799–806.
12. Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.*, 34(1), 57–64.
13. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1), 22–33.
14. Tsaregorodtsev, A. I., Gorlov, N. V., Dem'yanov, B. F. & Starostenkov, M. D. (1984). Atomnaya struktura antifaznoy granitsy i yeye vliyaniye na sostoyaniye reshetki vblizi dislokatsii v uporyadochennykh splavakh so sverkhstrukuroy $L1_2$. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 58(2), 336–343. (In Russ.).
15. Weckman, A. V., Dem'yanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2018). Modelirovaniye granits zeren: rol' potentsiala mezhatomnogo vzaimod-eystviya. *Izvestiya AltGU*, 99(1), 11–18. (In Russ.).
16. Weckman, A. V. & Dem'yanov, B. F. (2019). Structural vacancy model of grain boundaries. *Physics of Metals and Metallography*, 120(1), 56–65.
17. Starostenkov, M. D., Dem'yanov, B. F. & Vekman, A. V. (2001). Low-angle grain boundaries in an ordered CuAu alloy. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 16(4), 645–652.
18. Vekman, A. V., Demyanov, B. F. & Starostenkov, M. D. (2001). Orientational dependence of the grain-boundary energy in metals with a body-centered cubic lattice. *Steel in Translation*, 31(2), 54–58.
19. Dem'yanov, B. F., Dragunov, A. S. & Weckman, A. V. (2010). Mekhanizmy samodiffuzii po granitsam zeren v alyuminiy. *Izvestiya AltGU*, 65(1–2), 158–161. (In Russ.).
20. Dragunov, A. S. (2012). Vliyaniye atomnoy struktury na mekhanizmy samodiffuzii po granitsam zeren naklona v alyuminiy: avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Barnaul. P. 23. (In Russ.).
21. Weckman, A. V., Demyanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2015). Molecular-dynamic investigation of the interaction of vacancies with symmetrical tilt grain boundaries in aluminum. *Physics of Metals and Metallography*, 116(6), 586–591.
22. Bokshcheyn, B. S. (1984). Atomy bluzhdayut po kristallu / pod red. L.G. Aslamazova. M.: Nauka. P. 208. (In Russ.).
23. Weckman, A. V., Dem'yanov, B. F. & Shmakov, I. A. (2013). Koeffitsiyenty zernogranichnoy samodiffuzii v alyuminiy (komp'yuternyy raschet). *Izvestiya AltGU*, 77(1–2), 141–145. (In Russ.).
24. Weckman, A. V., Demyanov, B. F. & Dragunov, A. S. (2016). Simulation of the process of grain-boundary melting in aluminum. *Russian Physics Journal*, 58(12), 1732–1740.

Information about the authors

A. V. Weckman – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Physical, Altai State Technical University.

B. F. Dem'yanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical, Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.