

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 19, № 3

Ижевск-2017

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Журнал основан в 1999 году, выходит 4 раза в год.

Учрежден Удмуртским научным центром Уральского отделения РАН

*Главный редактор*

академик РАН А.М. Липанов

Редакционная коллегия:

М.Ю. Альес, д.ф.-м.н. (Россия), А.К. Аржников, д.ф.-м.н. (Россия),  
А.А. Берлин, академик РАН (Россия), А.А. Болкисев, к.ф.-м.н. (Россия),  
А.Л. Бучаченко, академик РАН (Россия), А.В. Вахрушев, д.ф.-м.н.  
(Россия), В.Б. Дементьев, д.т.н. (Россия), Г.Е. Заиков, д.х.н. (Россия),  
В.И. Кодолов, д.х.н. (Россия, зам. главного редактора), М.А. Корепанов,  
д.т.н. (Россия), В.И. Корнев, д.х.н. (Россия), А.В. Косточко, д.т.н. (Россия),  
Виктор М.М. Лобо (Victor M.M. Lobo), профессор (Португалия),  
А.А. Малыгин, д.х.н. (Россия), Славчо Раковски (Slavcho Rakovsky),  
профессор (Болгария), А.В. Трубачев, к.х.н. (Россия, отв. секретарь),  
Ю.В. Фролов, д.ф.-м.н. (Россия), А.И. Холькин, академик РАН (Россия),  
С.А. Цыганов, д.ф.-м.н. (Россия), И.Н. Шабанова, д.ф.-м.н. (Россия),  
Ю.К. Шелковников, д.т.н. (Россия).

Журнал «Химическая физика и мезоскопия» публикует результаты оригинальных исследований, соответствующих научному профилю журнала, по следующим направлениям:

- процессы горения и взрыва
- математическое моделирование физико-химических процессов
- кластеры, кластерные системы и материалы
- межфазные слои и процессы взаимодействия в них
- квантово-химические расчеты
- нелинейные кинетические явления
- нанoeлектронные приборы и устройства

Адрес редакции: 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34, УдНЦ УрО РАН,  
тел. (3412)-207-658, e-mail: xfm@udman.ru

ISSN 1727-0227 (Print), ISSN 1727-0529 (Online)



© ИМ УрО РАН, 2017  
УдНЦ УрО РАН, 2017

## Содержание

## Публикации

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <u>Нестационарные режимы горения безгазовых систем, образующих метастабильные продукты</u><br>Олег Валентинович Лапшин, Виктор Кузьмич Смоляков                                                                                                                                                                                                                 | 345-351 |
| <u>Изменение оптической прозрачности среды огнетушащих микро- и нанозеролей</u><br>Александр Васильевич Вахрушев, Валерий Борисович Голубчиков, Андрей Васильевич Животков                                                                                                                                                                                      | 352-361 |
| <u>Численное исследование взаимодействия индентора с упругой поверхностью порошкового нанокompозита</u><br>Александр Васильевич Вахрушев, Сергей Михайлович Ефремов                                                                                                                                                                                             | 362-370 |
| <u>Идентификация параметров модели термического разложения горючих сланцев</u><br>Анна Георгиевна Князева, Алексей Леонидович Маслов                                                                                                                                                                                                                            | 371-378 |
| <u>Вклад внесенных точечных дефектов в самодиффузию по малоугловым границам кручения в ГЦК металлах</u><br>Геннадий Михайлович Полетаев, Дарья Викторовна Новоселова, Виктор Викторович Коваленко, Наталья Михайловна Гурова, Дмитрий Васильевич Коханенко                                                                                                      | 379-388 |
| <u>Электромагнитная обработка воды для защиты от накипи</u><br>Михаил Викторович Мельников, Михаил Александрович Корепанов, Андрей Сергеевич Калинин                                                                                                                                                                                                            | 389-395 |
| <u>Раман-спектры нанодiamondов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминесценции</u><br>Константин Георгиевич Михеев, Ольга Александровна Шендерова, Владимир Ян-Сунович Когай, Татьяна Николаевна Могилева, Геннадий Михайлович Михеев                                                                         | 396-408 |
| <u>Об идентификации кристаллической структуры в молекулярно-динамических моделях деформируемых кристаллов железа и титана</u><br>Иван Николаевич Бурнышев, Иван Леонидович Нагорных                                                                                                                                                                             | 409-415 |
| <u>Об особенностях измерения вязкости расплавов <math>(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.14}\text{Si}_{0.11})_{100-x}\text{Ta}_x</math> (<math>x=0-4</math>)</u><br>Владимир Иванович Ладьянов, Ирина Валентиновна Стерхова, Лариса Вячеславовна Камаева, Алексей Юрьевич Корепанов, Расим Зфарович Хадиулин                                                          | 416-423 |
| <u>Пространственная ориентация молекул в электроосажденных пленках полианилина</u><br>Алена Николаевна Маратканова, Александр Вячеславович Сюгаев, Наталья Васильевна Лялина, Анатолий Анатольевич Шаков                                                                                                                                                        | 424-435 |
| <u>Сравнение моделей, описывающих концентрационные зависимости вязкости расплавов, на примере системы Co-Si</u><br>Наталья Владимировна Олянина, Анатолий Леонидович Бельтюков, Владимир Иванович Ладьянов                                                                                                                                                      | 436-447 |
| <u>Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита</u><br>Елена Владимировна Ракша, Юлия Васильевна Берестнева, Владислав Юрьевич Вишневский, Алина Александровна Майданик, Валентина Александровна Глазунова, Валерий Викторович Бурховецкий, Александр Николаевич Вдовиченко, Михаил Витальевич Савоськин                | 448-453 |
| <u>Новое научное направление – химическая мезоскопия</u><br>Владимир Иванович Кодолов, Вера Владимировна Тринеева                                                                                                                                                                                                                                               | 454-465 |
| <u>Структура продуктов деструкции альдогексоз в этанольной среде в присутствии ариламинов</u><br>Игорь Сергеевич Черепанов, Алексей Владиславович Трубачев, Гулямза Миннулловна Абдуллина                                                                                                                                                                       | 466-472 |
| <u>Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия</u><br>Александр Сергеевич Антонов, Николай Юрьевич Сдобняков, Дмитрий Викторович Иванов, Денис Николаевич Соколов, Владимир Сергеевич Мясниченко, Андрей Юрьевич Колосов, Валентин Иванович Романовский, Александр Александрович Хорт | 473-486 |

**ВКЛАД ВНЕСЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В САМОДИФФУЗИЮ ПО МАЛОУГЛОВЫМ ГРАНИЦАМ КРУЧЕНИЯ В ГЦК МЕТАЛЛАХ**

<sup>1</sup>ПОЛЕТАЕВ Г. М., <sup>2</sup>НОВОСЕЛОВА Д. В., <sup>3</sup>КОВАЛЕНКО В. В., <sup>1</sup>ГУРОВА Н. М.,  
<sup>4</sup>КОХАНЕНКО Д. В.

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

<sup>2</sup>Кузбасский институт Федеральной службы исполнения наказаний России,  
654066, Кемеровская область, г. Новокузнецк, пр. Октябрьский, 49

<sup>3</sup>Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, г. Новокузнецк, пр. Бардина, д. 25, ауд. 111ГТ

<sup>4</sup>Финансовый университет при Правительстве РФ, Барнаульский филиал,  
656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 54

---

**АННОТАЦИЯ.** Методом молекулярной динамики исследуется взаимодействие точечных дефектов с малоугловыми границами кручения (100), (110), (111) в ГЦК металлах Ni, Cu, Al и их роль в самодиффузии по рассматриваемым границам. Проведен расчет энергии образования и энергии связи точечных дефектов с малоугловыми границами кручения. Выяснено, что точечные дефекты преимущественно закрепляются в узлах сетки зернограницных винтовых дислокаций. Показано, что внесенные вакансии играют важную роль в диффузии по границам кручения. Вклад внесенных межузельных атомов в зернограницную диффузию в условиях термодинамического равновесия меньше на несколько порядков по сравнению с вкладом вакансий.

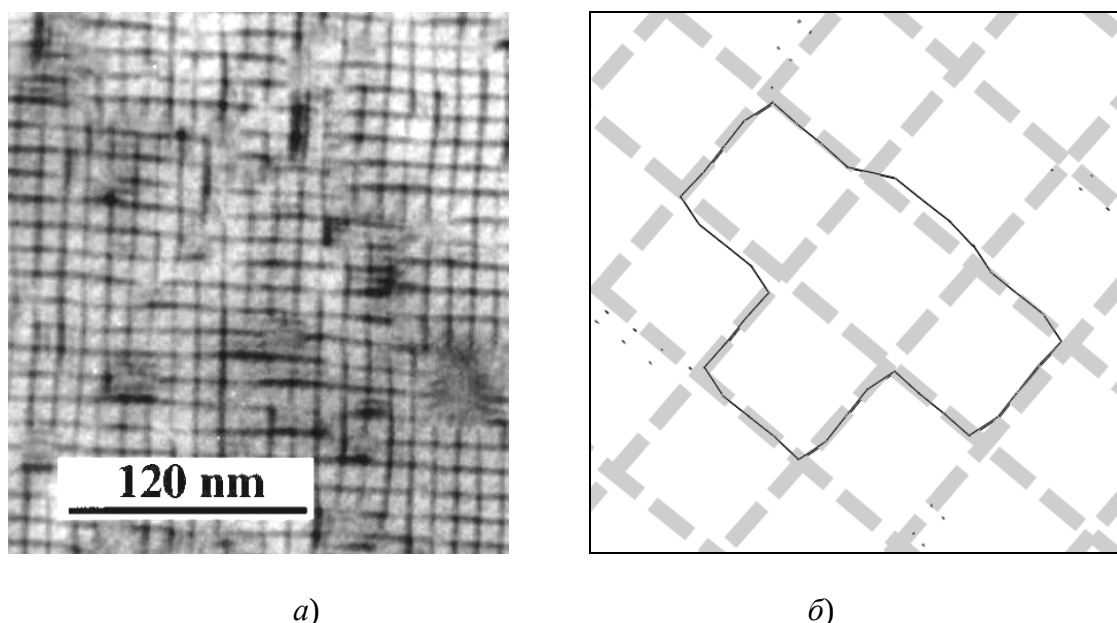
**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** молекулярная динамика, граница кручения, винтовая дислокация, точечный дефект, вакансии, межузельный атом, диффузия.

---

**ВВЕДЕНИЕ**

Границы зерен в поликристаллах делят на два типа: границы наклона и границы кручения. В первом случае ось разориентации зерен, то есть ось, вокруг которой одно кристаллическое зерно повернуто относительно другого, лежит в плоскости границы. В случае границ кручения ось разориентации перпендикулярна плоскости границы. Известно, что малоугловые границы наклона представляют собой систему геометрически необходимых (зернограницных) краевых дислокаций. Малоугловые границы кручения также имеют упорядоченную структуру, представляющую собой сетку винтовых дислокаций [1 – 5] (рис. 1, а). В работе [6] нами была проведена идентификация винтовых дислокаций в границах кручения, ориентированных в плоскостях (100), (110), (111) в металлах Ni, Cu, Al с ГЦК кристаллической решеткой. Было показано, что границы (100) содержат квадратную сетку винтовых дислокаций  $1/2\langle 110 \rangle$ ; границы (110) – прямоугольную сетку винтовых дислокаций двух типов:  $1/2\langle 110 \rangle$  и  $1\langle 100 \rangle$ ; границы (111) – гексагональную сетку винтовых дислокаций  $1/4\langle 112 \rangle$ . С увеличением угла разориентации зерен размеры ячеек дислокационной сетки уменьшаются. В центре ячеек сетки, т.е. вне ядер зернограницных дислокаций, структура соответствует практически идеальному кристаллу. В той же работе [6] приведены зависимости энергии рассматриваемых границ кручения от угла разориентации, полученные при использовании двух типов потенциалов межатомного взаимодействия: парного Морзе и многочастичного Клери-Розато.

В работе [7] методом молекулярной динамики нами было проведено исследование самодиффузии по границам кручения (100), (110), (111) в ГЦК металлах Ni, Cu, Al. Было показано, что самодиффузия по малоугловым границам кручения осуществляется посредством образования цепочек смещенных атомов вдоль ядер зернограницных винтовых дислокаций. При этом местами инициации цепочек смещений атомов выступают узлы дислокационной сетки. Цепочки атомных смещений зачастую имеют замкнутую форму (рис. 1, б). Образование замкнутых цепочек смещений атомов вдоль ядер винтовых зернограницных дислокаций объяснялось нами в [7] рекомбинацией пары избыточных дефектов – вакансий и межузельного атома, образующихся в соседних узлах дислокационной сетки при смещении атомов вдоль ядра дислокации от одного узла сетки к другому. Согласно [7], наибольшей диффузионной проницаемостью (минимальной энергией активации) обладают границы (110), наименьшей – границы (111). С ростом угла разориентации энергия активации падает.



**Рис. 1. Малоугловая граница кручения в плоскости (100):**

**а)** изображение, полученное в работе [5] с помощью электронного микроскопа;

**б)** замкнутая цепочка смещенных атомов в границе кручения (100) с углом разориентации  $15^\circ$  (изображение взято из [7], где оно было получено с помощью моделирования диффузии вдоль границы)

Результаты, приведенные выше, относятся к структурно «чистым» границам зерен, не содержащим каких-либо «внесенных» дефектов. На самом деле в реальных поликристаллах межзеренные границы являются эффективными стоками различных дефектов: дислокаций, вакансий, межузельных атомов и их комплексов. Почти все границы содержат те или иные внесенные дефекты, которые в различной степени оказывают влияние на зернограницные процессы: на диффузию, пластическую деформацию и т.д. Концентрация и тип этих дефектов в основном зависят от условий создания структуры (деформация, быстрое охлаждение или нагрев, радиационное воздействие и т.д.). Практически всегда это термодинамически неравновесные состояния. Поэтому предсказывать концентрацию и тип дефектов с помощью законов равновесной термодинамики во многих случаях не имеет смысла. Однако, с другой стороны, по известным значениям энергии образования или связи дефекта с границей можно сделать вывод о соотношении концентраций различных дефектов в границе, вероятности их появления и закрепления в ней.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия точечных дефектов с малоугловыми границами кручения (100), (110), (111) в ГЦК металлах Ni, Cu, Al и их роли в самодиффузии по рассматриваемым границам кручения.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Перед проведением основных молекулярно-динамических исследований предшествовал этап создания границы кручения в компьютерной модели. Граница создавалась в середине кристаллического расчетного блока в результате поворота одной половины блока относительно другой на заданный угол  $\theta$  вокруг оси, перпендикулярной границе (рис. 2). В работе рассматривалось три варианта ориентации плоскости границы в ГЦК кристалле: (100), (110), (111). После создания расчетного блока (на рис. 2 он выделен пунктирным контуром) следовал этап релаксации структуры, в течение которой структура вблизи границы зерен приобретала состояние с наименьшей потенциальной энергией в данных условиях. В течение структурной релаксации на границе происходило формирование геометрически необходимой сетки зернограницных винтовых дислокаций. После релаксации расчетный блок охлаждался до 0 К.

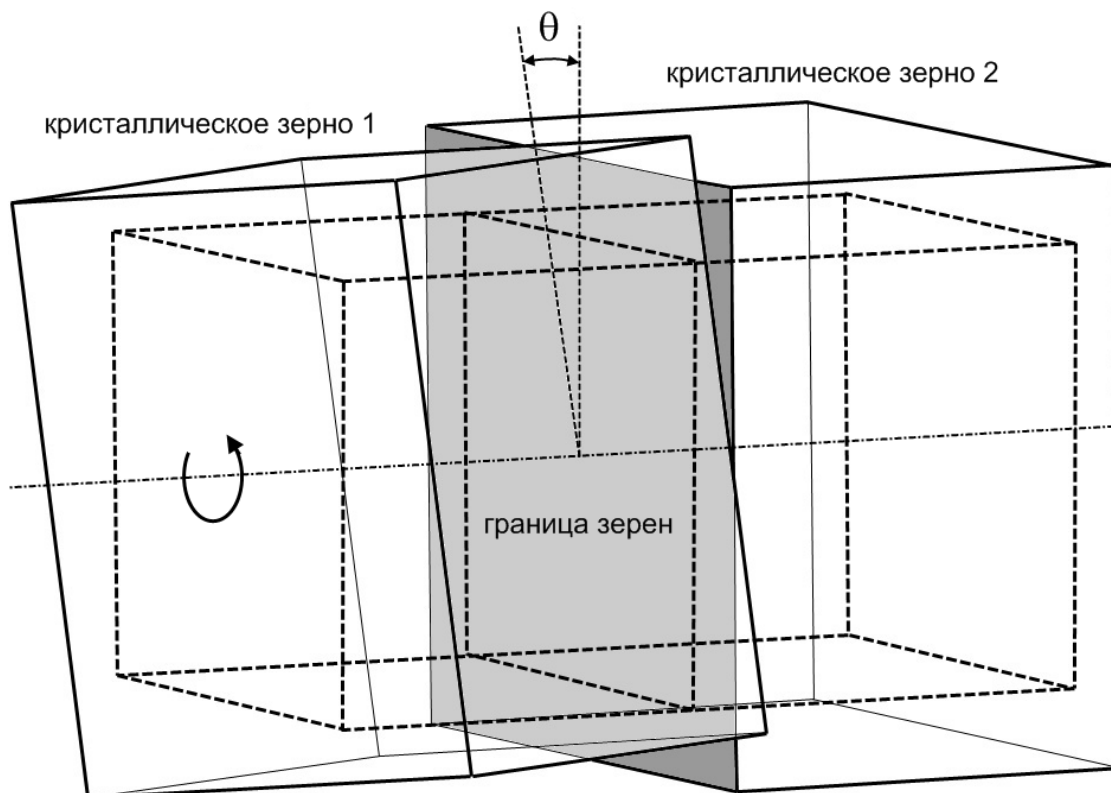


Рис. 2. Создание границы кручения в модели.  $\theta$  – угол разориентации зерен.  
Конечный расчетный блок выделен пунктирным контуром

На границы расчетного блока были наложены жесткие граничные условия, то есть атомы вблизи границ блока в процессе моделирования оставались неподвижными. Это было необходимо для удержания границы зерен с заданными параметрами в середине расчетного блока в течение всего моделирования. Расчетные блоки содержали примерно 30000 атомов.

Взаимодействия атомов металла друг с другом в молекулярно-динамической модели описывались с помощью многочастичного потенциала Клери-Розато [8]. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов структурно-энергетических характеристик металлов, выполненных методом молекулярной динамики [9, 10]. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 5 фс. Этого шага достаточно для моделирования тепловых движений атомов металлов вплоть до температуры плавления [11, 12]. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла.

При исследовании самодиффузии вдоль границ кручения проводились молекулярно-динамические эксперименты продолжительностью 0,3 – 0,5 нс. Температура расчетного блока в течение этих экспериментов удерживалась постоянной. Коэффициент диффузии рассчитывался через среднеквадратические смещения атомов по формуле (для коэффициента вдоль оси X)

$$D_x = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N (x_{0i} - x_i)^2}{2t}, \quad (1)$$

здесь  $x_{0i}$  – координата начального положения  $i$ -го атома;  $x_i$  – координата  $i$ -го атома в момент времени  $t$ ;  $N$  – количество атомов в расчетном блоке.

Перед расчетом коэффициента диффузии расчетный блок охлаждался до 0 К для исключения тепловых (недиффузионных) смещений атомов. Для коэффициентов диффузии вдоль осей Y и Z расчет производился аналогично. Средний коэффициент самодиффузии рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов  $D_x$ ,  $D_y$  и  $D_z$ . При исследовании самодиффузии вдоль границ зерен полагалось, что границы имеют диффузионную толщину 5 Å. Такая толщина была выбрана не случайно: как известно, в кристаллах, содержащих границы зерен, основные диффузионные процессы протекают вдоль границ в малом слое толщиной порядка 5 Å [13].

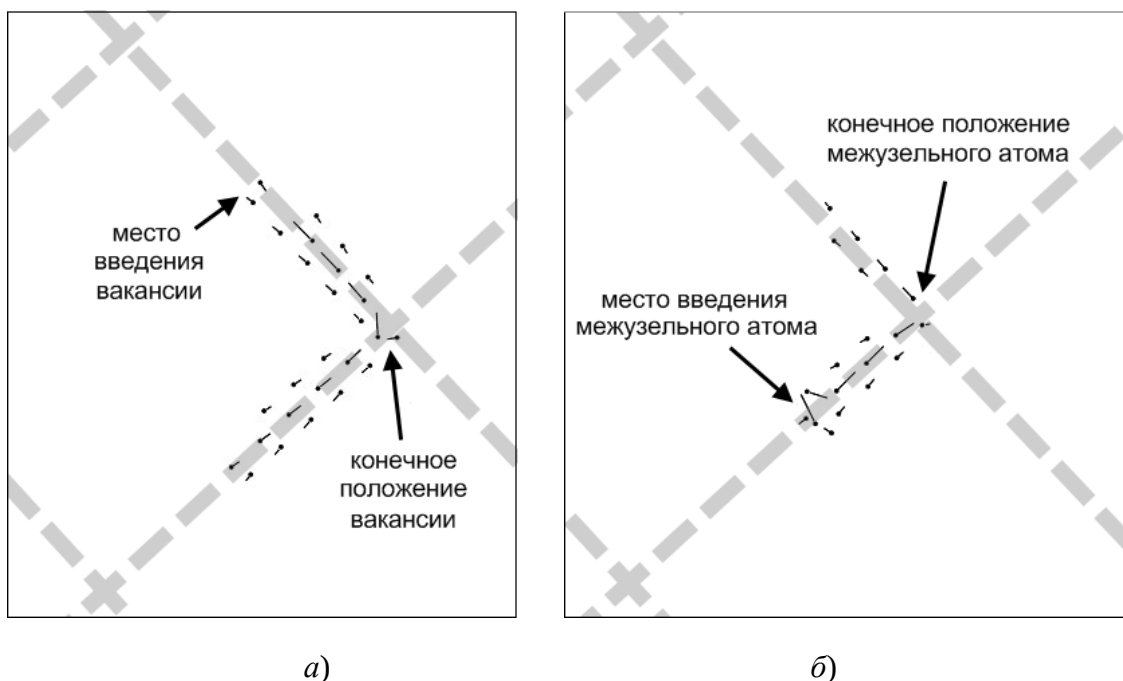
Основные диффузионные характеристики (энергия активации диффузии и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса) определялись по зависимостям  $\ln D_s$  от  $T^{-1}$ , где  $D_s$  – коэффициент самодиффузии по границе зерен,  $T$  – температура, по методике описанной в работе [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании взаимодействия точечных дефектов с рассматриваемыми границами кручения в различные позиции «структурно правильных» (т.е. не содержащих избыточных дефектов) границ вводилась одна вакансия или межузельный атом. Сравнивались три различные позиции точечного дефекта в границе: в узле сетки зернограницных дислокаций, в ядре дислокации и в центре ячейки дислокационной сетки (с почти идеальной кристаллической структурой). После введения точечного дефекта в ту или иную позицию проводилась релаксация структуры с последующим охлаждением.

Было замечено, что в большинстве случаев точечные дефекты в процессе структурной релаксации мигрировали в ближайший узел дислокационной сетки. Это происходило даже без дополнительной термоактивации. На рис. 3 изображены примеры смещений атомов в результате подобных миграций точечных дефектов при изначальном введении их в область ядра дислокации в границе  $\theta = 6^\circ$  (100). На рисунках видно, что атомы смещаются преимущественно вдоль ядер дислокаций. При этом зачастую возникали параллельные смещения атомов в противоположных направлениях, характерные при движении винтовой дислокации. Небольшое перемещение ядер дислокаций, сходящихся в одном узле, при поглощении узлом точечного дефекта, свидетельствует в пользу смещения самого узла дислокационной сетки на относительно небольшое расстояние.

Вышеописанные результаты имели место при всех углах разориентации вплоть до значений, соответствующих большугловым границам (когда невозможно выделить отдельные зернограницные дислокации). Вместе с тем, для большеугловых границ кручения также наблюдались периодически расположенные вдоль границы места, которые стремились занять введенные точечные дефекты.



**Рис. 3. Атомные смещения в малоугловой границе кручения  $\theta = 6^\circ$  (100) в Ni в результате миграции вакансии (а) и межузельного атома (б) при изначальном их введении в область ядра винтовой зернограницной дислокации**

Энергия связи точечного дефекта с границей зерен – это работа, которую нужно затратить, чтобы удалить данный дефект из границы в объем кристалла. Энергия связи  $E_b$  рассчитывалась по формуле

$$E_b = U_{bv0} - U_{bv} , \quad (2)$$

где  $U_{bv0}$  – потенциальная энергия расчетного блока, содержащего границу зерен и точечный дефект, находящийся в объеме зерна (в кристалле) на достаточном расстоянии от границы;  $U_{bv}$  – потенциальная энергия расчетного блока, содержащего границу зерен и точечный дефект, находящийся в границе в узле дислокационной сетки. При получении величин  $U_{bv0}$  и  $U_{bv}$  проводилась обязательная релаксация структуры и последующее охлаждение до 0 К (это необходимо во избежание влияния тепловых смещений атомов).

Энергия образования точечного дефекта в границе зерен  $E_f$  – это работа создания этого дефекта в границе. Она может быть рассчитана как разность энергии образования дефекта в чистом кристалле  $E_{f0}$  и энергии связи дефекта с границей зерен  $E_b$ :

$$E_f = E_{f0} - E_b , \quad (3)$$

Значения энергии образования вакансии в чистом кристалле  $E_{f0}$  были взяты из справочников [14 – 16]: 1,64 эВ для Ni, 1,22 эВ для Cu и 0,68 эВ для Al. Энергии образования межузельных атомов (в позиции гантели <100>) были взяты из работы [10], где они были получены с помощью метода молекулярной динамики с использованием того же потенциала, что и в настоящей работе: 4,98 эВ для Ni, 3,58 эВ для Cu и 2,25 эВ для Al.

В табл. 1 приведены полученные в настоящей работе значения энергии образования точечных дефектов в границах кручения (100), (110), (111) для трех разных углов разориентации:  $6^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $24^\circ$ .

Для границ кручения, ориентированных в плоскости (110), энергии образования точечных дефектов наиболее низкие. Для границ (111), наоборот, энергии образования близки к значениям для чистого кристалла. Это коррелирует со значениями энергии самих границ зерен, полученных нами ранее в работе [6]: границы (111) имеют наименьшую энергию, границы (110) – наибольшую среди рассмотренных ориентаций. Другими словами,

чем выше энергия границы (а, значит, и ее «дефектность»), тем выше энергия связи точечного дефекта с границей и, следовательно, его энергия образования в границе. Угол разориентации зерен в пределах значений, соответствующих малоугловым границам, практически не влиял на значения энергии образования дефектов в границе.

Таблица 1

**Энергия образования вакансии и межузельного атома в границах кручения (100), (110), (111) с углами разориентации 6°, 15°, 24° (эВ)**

|    |           | (100) |      |      | (110) |      |      | (111) |      |      |
|----|-----------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
|    |           | 6°    | 15°  | 24°  | 6°    | 15°  | 24°  | 6°    | 15°  | 24°  |
| Ni | вакансия  | 0,57  | 0,47 | 0,74 | 0,03  | 0,10 | 0,23 | 1,35  | 1,58 | 1,60 |
|    | межд.атом | 2,09  | 1,93 | 2,22 | 0,51  | 0,77 | 0,62 | 4,09  | 4,12 | 4,30 |
| Cu | вакансия  | 0,23  | 0,34 | 0,41 | 0,17  | 0,11 | 0,06 | 1,16  | 1,09 | 0,95 |
|    | межд.атом | 1,74  | 1,53 | 1,02 | 0,11  | 0,21 | 0,20 | 2,76  | 2,52 | 2,37 |
| Al | вакансия  | 0,12  | 0,08 | 0,17 | -0,06 | 0,07 | 0,11 | 0,57  | 0,59 | 0,63 |
|    | межд.атом | 0,91  | 0,87 | 0,93 | 0,19  | 0,23 | 0,16 | 2,01  | 1,92 | 2,12 |

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что границы кручения, ориентированные в плоскости (111), в реальных металлах должны содержать наименьшую концентрацию избыточных дефектов и являться сравнительно плохими стоками для внешних точечных дефектов. Более эффективными стоками являются границы (110). С ростом угла разориентации выше плотность узлов дислокационной сетки. В связи с этим, очевидно, чем выше угол разориентации зерен, тем более эффективным стоком для точечных дефектов является граница.

При исследовании вклада введенных точечных дефектов в самодиффузию вдоль границ кручения в границу вводилась одна вакансия или один межузельный атом. При различных температурах определялся коэффициент зернограницной самодиффузии  $D_g$ , после чего по зависимостям  $\ln D_g$  от  $T^{-1}$  рассчитывались энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. В связи с громоздкостью расчетов (для одного металла необходимо было получить 6 температурных зависимостей коэффициента диффузии – по два (с участием вакансии и межузельного атома) для трех различных углов разориентации 6°, 15°, 24°) вычисления были проведены только для Ni. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Энергия активации самодиффузии в Ni по «структурно чистым» и содержащим один избыточный точечный дефект границам кручения (100), (110) и (111) с углами разориентации 6°, 15° и 24° (эВ)**

|           | (100) |      |      | (110) |      |      | (111) |      |      |
|-----------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
|           | 6°    | 15°  | 24°  | 6°    | 15°  | 24°  | 6°    | 15°  | 24°  |
| чистый    | 1,49  | 1,22 | 1,01 | 0,38  | 0,32 | 0,30 | –     | –    | –    |
| вакансия  | 0,83  | 0,62 | 0,66 | 0,22  | 0,25 | 0,34 | 0,90  | 1,02 | 1,29 |
| межд.атом | 0,78  | 0,55 | 0,61 | 0,44  | 0,23 | 0,31 | 0,20  | 0,20 | 0,16 |

Как видно из таблицы, энергия активации самодиффузии при введении точечного дефекта уменьшается. Кроме того, введение вакансии или межузельного атома почти одинаково влияет на повышение диффузионной проницаемости границ (100) и (110), тогда как в случае границ (111) введение межузельного атома приводит к более значительному снижению энергии активации диффузии по сравнению с введением вакансии. Это лишний раз свидетельствует о высокой степени упорядоченности структуры границы кручения (111).

Количественная оценка вклада внесенных точечных дефектов в самодиффузию вдоль рассматриваемых границ кручения проводилась следующим образом. Вероятности того, что некоторый участок границы будет содержать одну вакансию или межузельный атом, соответственно равны

$$p_v = n \exp\left(-\frac{E_{fv}}{kT}\right), \quad p_i = n \exp\left(-\frac{E_{fi}}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $E_{fv}$  и  $E_{fi}$  – энергии образования вакансии и межузельного атома (табл. 1);  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $n$  – количество узлов дислокационной сетки (где преимущественно находятся точечные дефекты) в рассматриваемом участке границы.

Тогда вероятность того, что участок границы не будет содержать точечные дефекты:

$$p_0 = 1 - p_v - p_i. \quad (5)$$

Коэффициент диффузии вдоль всей границы зерен равен сумме вкладов диффузии по участкам без дефектов  $D_0$ , с вакансией  $D_v$  и с межузельным атомом  $D_i$ :

$$D_\Sigma = D_0 + D_v + D_i. \quad (6)$$

Эти вклады можно найти как произведения коэффициентов диффузии на рассматриваемых участках на соответствующие вероятности наличия этих участков в границе:

$$D_0 = p_0 D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad D_v = p_v D_{0v} \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right), \quad D_i = p_i D_{0i} \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $Q_v$  и  $Q_i$  – энергии активации самодиффузии в рассматриваемом участке границы, содержащей одну вакансию или межузельный атом (табл. 2);  $D_v$  и  $D_i$  – предэкспоненциальные множители, полученные по зависимостям  $\ln D_\Sigma$  от  $T^{-1}$  при введении в расчетный блок одной вакансии или межузельного атома.

Относительный вклад в самодиффузию вакансии и межузельного атома:

$$V_v = \frac{D_v}{D_\Sigma} \cdot 100 \% \quad \text{и} \quad V_i = \frac{D_i}{D_\Sigma} \cdot 100 \%. \quad (8)$$

На рис. 4 изображены зависимости вклада внесенных вакансий в самодиффузию по границам кручения (100) с углами разориентации  $6^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $24^\circ$  от температуры. Как видно из рисунка, вклад вакансий довольно существенный. Более того, для границ (111) и (110) вклад вакансий оказался близок к 100 %. То есть можно сказать, что диффузия вдоль таких границ протекает преимущественно за счет внесенных вакансий. Межузельные атомы, за счет высокой энергии образования, вносят, в целом, незначительный вклад по сравнению с вакансиями. Их вклад в большинстве случаев близок к нулю, только для границ (110) он иногда достигает порядка 1 %.

Следует иметь в виду, что проведенные расчеты выполнены для «идеальных» условий: для «структурно правильных» границ и равновесной концентрации дефектов при условии отсутствия других внесенных дефектов. Известно, что границы зерен в реальных поликристаллах зачастую находятся в неравновесном состоянии и включают ряд внесенных (избыточных) точечных дефектов и дислокаций. Тем не менее, проведенные расчеты позволяют качественно судить о роли вакансий и межузельных атомов в диффузии по малоугловым границам кручения.

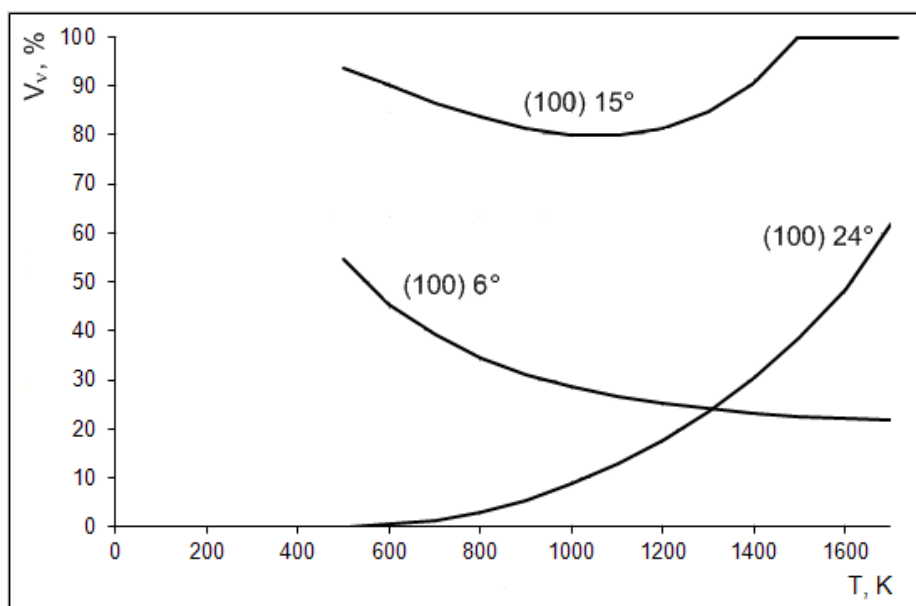


Рис. 4. Зависимости вклада внесенных вакансий в самодиффузию от температуры по границам кручения (100) с углами разориентации 6°, 15°, 24°

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно расчетам, проведенным в настоящей работе с помощью метода молекулярной динамики, внесенные вакансии (под внесенными понимаются дефекты, неизбежные при структурообразовании границ зерен) играют важную роль в диффузии по границам зерен кручения. Вклад внесенных межузельных атомов в зернограницную диффузию меньше на несколько порядков по сравнению с вкладом вакансий. Точечные дефекты в границах кручения закрепляются в узлах дислокационной сетки. Диффузия с их участием протекает путем миграции дефектов от одного узла сетки к другому с образованием цепочки смещенных атомов.

При расчете энергии образования точечных дефектов в границах кручения было выяснено, что чем выше энергия образования границы (выше ее «дефектность»), тем ниже энергия образования точечных дефектов в ней. Энергия образования точечных дефектов оказалась наиболее низкой для границ (110), для границ (111) энергии образования вакансии и межузельного атома близки к энергиям образования в чистом кристалле. От угла разориентации энергия образования точечных дефектов практически не зависела. Однако их концентрация в границах с ростом угла разориентации, очевидно, увеличивается, так как растет плотность узлов сетки зернограницных дислокаций.

Судя по полученным данным, границы (111) должны содержать наименьшую концентрацию точечных дефектов и являться сравнительно плохими стоками для внешних дефектов. При этом самих границ кручения (111) должно быть в поликристалле больше других. Наиболее эффективными стоками для дефектов являются, согласно результатам настоящей работы, границы, имеющие наибольшую энергию образования. Из рассмотренных границ кручения – это границы (110).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Hosson J. Th. M., Vitek V. Atomic structure of (111) twist grain boundaries in f.c.c. metals // *Philosophical Magazine A*, 1990, vol. 61, no. 2, pp. 305-327.
2. Ghafoor A., Ahmad S. A., Faridi B. A. S. The structure of (001) CSL twist boundaries in fcc metals // *Turkish Journal of Physics*, 1998, vol. 22, no. 8, pp. 789-795. URL: <http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-98-22-8/fiz-22-8-3-96116.pdf> (дата обращения 03.02.2017).
3. Ghafoor A., Faridi B. A. S., Ahmad A. Multiple structures of (110) CSL twist boundaries in fcc metals // *Turkish Journal of Physics*, 2001, vol. 25, no. 1, pp. 35-42. URL: <http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-01-25-1/fiz-25-1-5-98070.pdf> (дата обращения 03.02.2017).
4. Shallcross S., Sharma S., Pankratov O. A. Twist boundary in graphene: energetics and electric field effect // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 45, pp. 454224.
5. Belov A. Yu., Scholz R., Scheerschmidt K. Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon // *Philosophical Magazine Letters*, 1999, vol. 79, no. 8, pp. 531-538.
6. Полетаев Г. М., Мартынов А. Н., Старостенков М. Д. Структура и энергия границ зерен кручения в ГЦК металлах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2010. Т. 7, № 4. С. 27-34.
7. Мартынов А. Н., Полетаев Г. М., Старостенков М. Д. Атомный механизм диффузии по малоугловым границам кручения в ГЦК металлах // *Письма о материалах*. 2011. Т. 1, № 1. С. 43-46.
8. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 1, pp. 22-33.
9. Полетаев Г. М., Кулабухова Н. А., Старостенков М. Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H // *Химическая физика и мезоскопия*. 2011. Т. 13, № 3. С. 411-418.
10. Полетаев Г. М., Старостенков М. Д. Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52, № 6. С. 1075-1082.
11. Старостенков М. Д., Медведев Н. Н., Полетаев Г. М. К вопросу о систематических погрешностях в ММД // *Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях; межвузовский сборник / под. ред. Г.В. Леонова*. Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2005. С. 5-8.
12. Старостенков М. Д., Медведев Н. Н., Полетаев Г. М., Терещенко О. А. Гамильтониан замкнутой системы, моделируемой с помощью ММД // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2006. № 2. С. 46-48.
13. Лариков Л. Н., Исайчев В. И. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 511 с.
14. Волленбергер Г. Й., Хирт Дж. П., Виртман Дж., Хаазен П. Точечные дефекты // В кн.: *Физическое материаловедение. Том 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов / пер. с англ., под ред. Р. Кана, П. Хаазена*. М.: Металлургия, 1987. С. 5-74.
15. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 280 с.
16. Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.

---

## CONTRIBUTION OF INTRODUCED POINT DEFECTS TO SELF-DIFFUSION ALONG THE LOW-ANGLE TWIST BOUNDARIES IN FCC METALS

<sup>1</sup>Poletaev G. M., <sup>2</sup>Novoselova D. V., <sup>3</sup>Kovalenko V. V., <sup>1</sup>Gurova N. M., <sup>4</sup>Kokhanenko D. V.

<sup>1</sup>Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>2</sup>Kuzbass Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia, Novokuznetsk, Russia

<sup>3</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>4</sup>Financial University under the Government of the Russian Federation, Barnaul branch, Barnaul, Russia

**SUMMARY.** The interaction of point defects with low-angle (100), (110), (111) twist boundaries in fcc metals Ni, Cu, Al and their role in self-diffusion along considered boundaries is studied by the molecular dynamics method. The energy of formation and binding energy of point defects with low-angle twist boundaries is calculated. It was found that point defects are mainly fixed in the grid nodes of grain-boundary screw dislocations. It is shown that the introduced vacancies play an important role in diffusion along the boundaries of twist grain boundaries. The contribution of introduced interstitial atoms to grain-boundary diffusion under thermodynamic equilibrium conditions is less by several orders of magnitude in comparison with the contribution of vacancies.

**KEYWORDS:** molecular dynamics, twist boundary, screw dislocation, point defects, vacancy, interstitial atom, diffusion.

## REFERENCES

1. De Hosson J. Th. M., Vitek V. Atomic structure of (111) twist grain boundaries in f.c.c. metals. *Philosophical Magazine A*, 1990, vol. 61, no. 2, pp. 305-327. <http://dx.doi.org/10.1080/01418619008234943>
2. Ghafoor A., Ahmad S. A., Faridi B. A. S. The structure of (001) CSL twist boundaries in fcc metals. *Turkish Journal of Physics*, 1998, vol. 22, no. 8, pp. 789-795. URL: <http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-98-22-8/fiz-22-8-3-96116.pdf> (accessed February 03, 2017).
3. Ghafoor A., Faridi B. A. S., Ahmad A. Multiple structures of (110) CSL twist boundaries in fcc metals. *Turkish Journal of Physics*, 2001, vol. 25, no. 1, pp. 35-42. URL: <http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-01-25-1/fiz-25-1-5-98070.pdf> (accessed February 03, 2017).
4. Shallcross S., Sharma S., Pankratov O. A. Twist boundary in graphene: energetics and electric field effect. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 45, pp. 454224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/45/454224>
5. Belov A. Yu., Scholz R., Scheerschmidt K. Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon. *Philosophical Magazine Letters*, 1999, vol. 79, no. 8, pp. 531-538. <http://dx.doi.org/10.1080/095008399176896>
6. Poletaev G. M., Martynov A. N., Starostenkov M. D. Struktura i energiya granits zeren krucheniya v GTsK metallakh [Structure and energy of boundaries of torsion grains in fcc metals]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* [Basic Problems of Material Science (BPMS)], 2010, vol. 7, no. 4, pp. 27-34.
7. Martynov A. N., Poletaev G. M., Starostenkov M. D. Atomnyy mekhanizm diffuzii po malouglovym granitsam krucheniya v GTsK metallakh [Atomic diffusion mechanism for small-angle torsion boundaries in fcc metals]. *Pis'ma o materialakh* [Letters on Materials], 2011, vol. 1, no. 1, pp. 43-46.
8. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 1, pp. 22-33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
9. Poletaev G. M., Kulabukhova N. A., Starostenkov M. D. Potentsialy mezhatomnogo vzaimodeystviya v sistemakh Pd-H i Ni-H [Potentials of interatomic interaction in systems Pd-H and Ni-H]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 3, pp. 411-418.
10. Poletaev G. M., Starostenkov M. D. Contributions of different mechanisms of self-diffusion in face-centered cubic metals under equilibrium conditions. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1146-1154. <https://doi.org/10.1134/S1063783410060065>
11. Starostenkov M. D., Medvedev N. N., Poletaev G. M. K voprosu o sistematischeskikh pogreshnostyakh v MMD [To the question of systematic errors in MMD]. *Izmereniya, avtomatizatsiya i modelirovanie v promyshlennosti i nauchnykh issledovaniyakh; mezhvuzovskiy sbornik* [Measurements, automation and modeling in industry and scientific research; intercollegiate collection]. Biysk: AltGTU Publ., 2005, pp. 5-8.
12. Starostenkov M. D., Medvedev N. N., Poletaev G. M., Tereshchenko O. A. Gamil'tonian zamknutoy sistemy, modeliruemy s pomoshch'yu MMD [The Hamiltonian of a closed system modeled by MMD]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* [Basic Problems of Material Science (BPMS)], 2006, vol. 3, no. 2, pp. 46-48.
13. Larikov L. N., Isaychev V. I. *Diffuziya v metallakh i splavakh* [Diffusion in metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1987. 511 p.
14. Vollenberger G. Y., Khirt Dzh. P., Virtman Dzh., Khaazen P. Tochechnye defekty [Point defects]. *Fizicheskoe metallovedenie. Tom 3. Fiziko-mekhanicheskie svoystva metallov i splavov* [Physical Metallurgy. Vol. 3. Physical and mechanical properties of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1987, pp. 5-74.
15. Shtremel' M. A. *Prochnost' splavov. Chast' 1. Defekty reshetki* [Strength of alloys. Part 1. Defects of the lattice]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1982. 280 p.
16. Orlov A. N., Trushin Yu. V. *Energii tochechnykh defektov v metallakh* [The energy of point defects in metals]. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1983. 80 p.

---

Поletaев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики и математического моделирования, АлтГТУ, тел. (3852) 290865, e-mail: [gmpoletaev@mail.ru](mailto:gmpoletaev@mail.ru)

Новоселова Дарья Викторовна, кандидат физико-математических наук, преподаватель кафедры гуманитарных, социально-экономических и естественнонаучных дисциплин, КИ ФСИН России, e-mail: [dmitdarya@mail.ru](mailto:dmitdarya@mail.ru)

Коваленко Виктор Викторович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики, СибГИУ, e-mail: [yikt.kowalencko@yandex.ru](mailto:yikt.kowalencko@yandex.ru)

Гурова Наталья Михайловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, АлтГТУ, e-mail: [gurova.nmg@yandex.ru](mailto:gurova.nmg@yandex.ru)

Коханенко Дмитрий Васильевич, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры учета и информационных технологий в бизнесе, Финуниверситет, Барнаулский филиал, e-mail: [DVKohanenko@fa.ru](mailto:DVKohanenko@fa.ru)