

10,13

Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене

© И.И. Новоселов^{1,2}, А.Ю. Куксин¹⁻³, А.В. Янилкин¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия

³ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: novoselov92ivan@gmail.com

(Поступила в Редакцию 14 октября 2013 г.)

В окончательной редакции 21 ноября 2013 г.)

Методами молекулярной динамики проведен расчет коэффициентов диффузии вакансий и междоузлий вдоль симметричных межзеренных границ наклона в молибдене. Установлены энергии миграции дефектов. Определены энергия активации и коэффициенты зернограничной самодиффузии. Сопоставление полученных результатов с работами других авторов указывает на то, что границы, образующиеся между частицами порошка в экспериментах по спеканию, обладают повышенной диффузионной активностью по сравнению со стабильными межзеренными границами в поликристаллах.

Расчеты проведены на вычислительных кластерах ФГУП ВНИИА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-13504-офи_м_РА).

1. Введение

Одним из способов повышения радиационной стабильности материалов является создание развитой микро-(нано-)структуры [1]. При этом повышение стабильности достигается за счет создания стоков радиационных дефектов внутри образца. В экспериментальных работах [2-4] показано, что стоками могут служить как элементы свободной поверхности и границы раздела фаз, так и межзеренные границы (МЗГ).

Влияние микроструктуры на процессы радиационно-индуцированной деградации материалов зависит от многих факторов: концентрации стоков, их насыщаемости, температуры, скорости генерации дефектов.

Результаты молекулярно-динамического (МД) моделирования [5,6] свидетельствуют о том, что при температурах вблизи точки плавления (T_{melt}), высокоэнергетические МЗГ в молибдене не насыщаются. Однако следует иметь в виду, что при столь высоких температурах МЗГ имеет аморфную структуру. Следовательно, было бы несправедливо экстраполировать полученные в [5,6] результаты в область температур ниже $\sim 0.5T_{\text{melt}}$, где граница имеет упорядоченную структуру. Поскольку наибольший практический интерес представляют характеристики границ именно в этом диапазоне температур, вопрос о насыщаемости МЗГ требует дальнейшего исследования.

При генерации дефектов неравномерно в объеме образца появляется градиент концентраций дефектов на границе зерен, возникают диффузионные потоки вдоль МЗГ. За счет диффузии междоузлий вдоль границы возможна регенерация локально насыщенных МЗГ. Кро-

ме того, диффузия дефектов вдоль МЗГ увеличивает вероятность их рекомбинации как с равновесными дефектами, так и с дефектами, образовавшимися от других каскадов. Для количественного описания диффузионных процессов на МЗГ необходимо установить механизмы и коэффициенты зернограничной диффузии.

Расчеты [7] свидетельствуют о том, что, так же как и структура границы, преобладающие механизмы диффузии зависят от температуры. Так, при низких температурах диффузия гелия в α -Fe является одномерной вдоль ядер дислокаций, образующих границу. При дальнейшем повышении температуры МЗГ перестает оказывать влияние на диффузионные процессы, наблюдается трехмерная объемная диффузия.

Похожие результаты получены и для других металлов. Преобладание объемной диффузии над зернограничной при температурах выше 1700 К подтверждено в экспериментах по спеканию порошков молибдена [8]. При этом аналогичные эксперименты, проведенные при более низких температурах, показали, что коэффициент диффузии на МЗГ существенно больше, чем в объеме [9,10].

Таким образом, результаты экспериментов наряду с теоретическими расчетами указывают на то, что влияние зернограничной диффузии на радиационную стойкость материала существенно при температурах существенно ниже T_{melt} .

Несмотря на высокую устойчивость некоторых сплавов к радиационно-индуцированному распуханию при высоких температурах, понижение температуры облучения приводит к охрупчиванию [11] и увеличению температуры хрупко-вязкого перехода [12]. Это обстоятельство также указывает на необходимость и перспек-

тивность разработки поликристаллических материалов для эксплуатации вдали от точки плавления. Поэтому в настоящей работе расчеты проводятся для температур 1000–1300 К.

Благодаря высокой температуре плавления, хорошим прочностным характеристикам при высокой температуре, повышенной радиационной стойкости молибден используется как в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, так и в качестве одного из компонентов металлических ядерных топлив. Поэтому молибден является одним из наиболее перспективных объектов для исследования.

Целью настоящей работы является расчет коэффициентов диффузии дефектов и коэффициентов эффективной самодиффузии в поликристаллах на основе информации о структуре и энергиях образования дефектов, механизмах зернограничной диффузии [13].

2. Методы расчета

Начальным этапом проведения расчета является создание модели бикристалла с межзеренной границей заданной структуры, затем проводится релаксация системы. Впоследствии на полученную МЗГ помещаются дефекты и отслеживается дальнейшая эволюция системы: положение дефекта, рост среднеквадратичного отклонения атомов бикристалла.

Межатомные взаимодействия описывались методом потенциала погруженного атома (embedded atom method potential) [14,15]. Используемый потенциал обеспечивает количественное согласие с широким набором *ab initio* расчетов и экспериментальных данных, включая равновесную постоянную решетки, структуру межзеренной границы [13], энергии образования точечных дефектов. МД-расчеты проведены с помощью пакета LAMMPS [16].

Расчетная ячейка содержит одну симметричную межзеренную границу наклона. Для ее создания задавались координаты атомов, соответствующие кристаллитам, повернутым относительно направления $[001]$ на одинаковые углы в противоположные направления. В плоскости МЗГ использовались периодические граничные условия, дальние от границы концы кристаллитов были закреплены. Аналогичные методы моделирования МЗГ использованы в [17,18].

В работе [13] показано, что используемый потенциал межчастичного взаимодействия, схема расчетной ячейки и алгоритм релаксации системы позволяют воспроизвести структуру межзеренной границы, согласующуюся с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

Результаты МД-моделирования [13] свидетельствуют о том, что в бикристаллах с различными углами разориентации кристаллитов на межзеренных границах реализуются различные конфигурации дефектов и механизмы диффузии. Поэтому ожидается, что коэффициенты диффузии вдоль МЗГ также будут зависеть от

угла разориентации кристаллитов, а следовательно и от структуры границы.

Для определения коэффициентов самодиффузии на межзеренных границах различной структуры было проведено несколько серий расчетов. Так, для структур, отобранных в [13], проведены расчеты с различными дефектами на границе при различной температуре бикристалла. Длительность каждого из расчетов составляет 360 ns, температура менялась в пределах 1000–1300 К.

После создания идеального бикристалла и удаления близлежащих атомов на границу помещался дефект и проводилась релаксация системы. Дальнейшая эволюция бикристалла отслеживалась с помощью метода параллельных реплик PRD (parallel replica dynamics) [16], являющегося одной из разновидностей ускоренной молекулярной динамики. Использование данного метода позволило рассчитать коэффициенты диффузии в диапазоне температур 1000–1300 К, что практически невозможно сделать методом классической молекулярной динамики ввиду низкой частоты диффузионных скачков.

Метод PRD позволяет отслеживать частоту диффузионных скачков. При расчете коэффициентов диффузии это значительно удобнее, чем следить за ростом среднеквадратичного смещения атомов (mean-squared displacement — MSD). Действительно, число диффузионных скачков в системе пропорционально времени расчета t , а $MSD \sim \sqrt{t}$. Таким образом, использование информации о частоте диффузионных скачков позволяет при прочих равных условиях вычислить коэффициенты диффузии с большей точностью. Учитывая этот факт, коэффициенты самодиффузии будем рассчитывать через коэффициенты диффузии дефектов.

3. Коэффициенты диффузии

3.1. Диффузия дефектов. При проведении расчетов на границу в равновесном бикристалле помещался дефект и отслеживалась частота диффузионных скачков. Расчет коэффициентов диффузии дефектов вдоль ядра зернограничной дислокации проводился по формуле

$$D^{\text{def}} = \frac{\Delta^2}{2} \cdot \nu, \quad (1)$$

где Δ — длина диффузионного скачка, которая вычисляется исходя из конкретного механизма смещения атомов [1]; множитель $1/2$ возникает из-за квазиодномерного характера диффузии; ν — частота диффузионных скачков.

Взаимосвязь частоты диффузионных скачков и температуры хорошо аппроксимируется аррениусовской зависимостью

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_{mig} — энергия миграции дефекта. Из выражения (2) следует, что информации о частоте перескоков вакансий

и междоузлий на различных границах при разных температурах достаточно для определения энергии миграции соответствующих дефектов. Указанные расчеты были проведены, результаты представлены на рис. 1.

Энергии миграции вакансий, как и энергии их образования, на границе зерен несколько ниже, чем в объеме кристалла. Для междоузлий, напротив, в случае $\Sigma 1(100)$ и $\Sigma 5(310)$ энергия миграции на границе выше, чем в объеме кристалла. Внутри кристаллитов междоузельные атомы образуют дефекты типа „краудион“, перемещающиеся вдоль плотноупакованных направле-

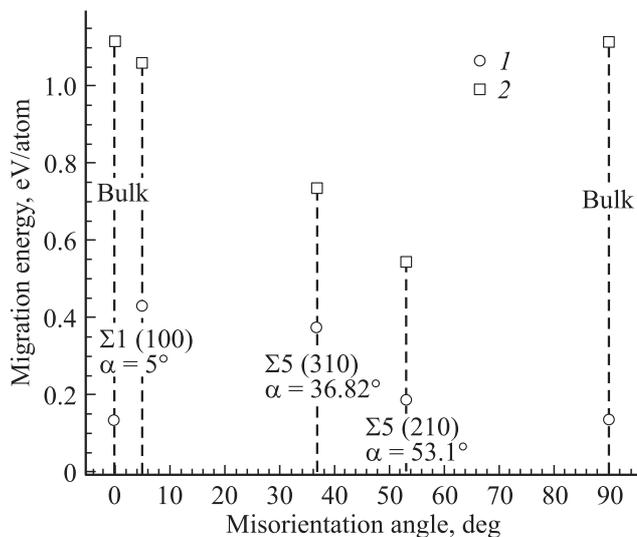


Рис. 1. Зависимость энергии миграции дефектов вдоль межзеренной границы от угла разориентации кристаллитов. 1, 2 — энергии миграции междоузлий и вакансий соответственно.

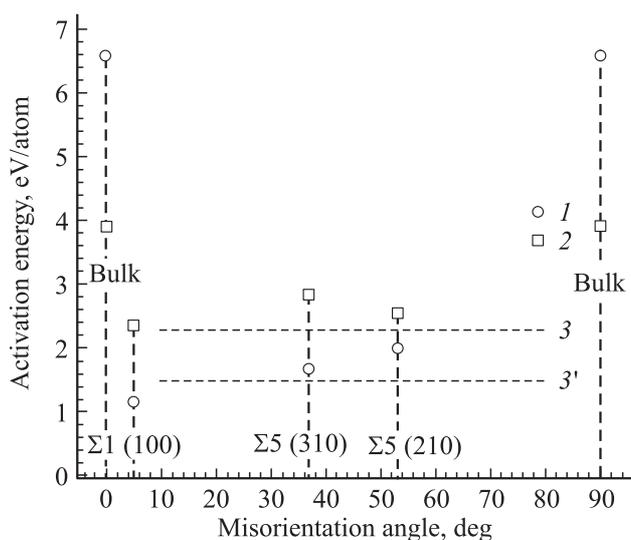


Рис. 2. Зависимость энергии активации самодиффузии на межзеренной границе от угла разориентации кристаллитов. 1, 2 — при междоузельном и вакансионном механизмах самодиффузии соответственно. 3, 3' — экспериментальные данные, полученные в работах [10] и [9] соответственно.

ний. Однако, как следует из механизмов диффузии, подробно обсуждавшихся в [13], смещение дефекта на границе зерен сопровождается также и поворотом, что, по-видимому, приводит к увеличению энергии миграции. Малое отличие E_{mig} на границе $\Sigma 5(210)$ от данных для объема объясняется отсутствием поворота дефекта при миграции гантели и краудиона.

Энергия активации самодиффузии может быть вычислена как сумма энергий образования и миграции дефекта

$$E^{\text{act}} = E^{\text{form}} + E^{\text{mig}}. \quad (3)$$

Результаты расчета приведены на рис. 2. Несмотря на незначительное увеличение энергии миграции междоузлий на границе по сравнению с данными для объема, сильное уменьшение энергии образования приводит к уменьшению энергии активации на МЗГ примерно на 3 eV. Энергия активации самодиффузии по вакансионному механизму на МЗГ также несколько ниже, чем в объеме кристалла, однако данный эффект выражен не столь явно, как для междоузельного механизма.

Как для междоузельного, так и для вакансионного механизма самодиффузии полученные результаты свидетельствуют о слабой зависимости энергии активации от структуры межзеренной границы.

На рис. 2 представлены также значения, полученные из экспериментов [10] (линия 3) и [9] (линия 3'). Поскольку данные, опубликованные в этих работах, получены путем измерения линейной усадки (linear shrinkage) образцов из прессованных порошков молибдена при спекании, нельзя сказать, каким именно структурам границ соответствуют приведенные значения. Однако, поскольку спекание производится при температуре 1200 К и выше, можно предположить, что в образцах преобладают наиболее устойчивые границы, обладающие меньшей энергией образования. Однако существует ряд особенностей проведения эксперимента, ставящих под сомнение справедливость высказанного предположения: 1) не известна кристаллическая структура частиц образца; 2) перед спеканием образец был спрессован.

Кристаллическая структура частиц важна, поскольку при их характерном размере 1–10 μm возможно наличие межзеренных границ внутри частиц. Однако данная возможность не учитывалась при обработке результатов. В свою очередь прессование образца могло привести к преобладанию высокоэнергетических границ. Таким образом, нельзя сделать однозначное заключение о структуре границ, преобладающих в образце.

В любом случае необходимо иметь в виду, что энергия активации зернограницной диффузии, полученная из экспериментов по спеканию, является интегральной величиной, учитывающей вклады диффузии по границам различной структуры.

3.2. Самодиффузия вдоль границ зерен. Как было показано в [13], на всех рассмотренных границах (кроме $\Sigma 1(110)$) смещение дефектов происходит вдоль ядер зернограницных дислокаций. Такой механизм называется трубочной диффузией. Его отличительной

особенностью является то, что в диффузии участвуют преимущественно атомы, образующие стенки дислокационных трубок, и соседние с ними.

Коэффициенты самодиффузии по межузельному и вакансионному механизмам выражаются через коэффициенты диффузии дефектов следующим образом:

$$D_{\text{pipe}}^{\text{self}} = D^{\text{def}} C^{\text{eq}} f, \quad (4)$$

где D^{def} — коэффициенты диффузии дефектов, задаваемые формулой (1), C^{eq} — равновесная концентрация дефектов данного типа в окрестности ядра зернограничной дислокации, f — коэффициент корреляции. Индекс pipe подчеркивает тот факт, что рассматривается самодиффузия вдоль ядер дислокаций.

Фактор корреляции оценивался по формуле [19]

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \approx \frac{1 - 1/z}{1 + 1/z}, \quad (5)$$

где θ — изменение угла между предыдущим и последующим прыжком, z — число ближайших соседей, с которыми дефект может поменяться местами. Угловыми скобками обозначено усреднение по всем возможным скачкам. Для вакансионного механизма получены значения $f \sim 0.6$ для малоугловых и 0.7 для высокоугловых МЗГ. Для межузельного механизма $f \sim 0.3$ и 0.6 соответственно.

При рассмотрении диффузии в объеме кристалла равновесные концентрации дефектов в выражении (4) рассчитываются по формуле

$$C^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{def}}^{\text{form}}}{kT}\right), \quad (6)$$

где $E_{\text{def}}^{\text{form}}$ — энергия образования дефекта, определенная в [13].

Учет того обстоятельства, что в диффузии участвуют только атомы вблизи ядер дислокаций, приводит к модификации выражения (6)

$$C_{\text{GB}}^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{def}}^{\text{form}}}{kT}\right) \frac{N_{\text{pipe}}}{N_{\text{GB}}}. \quad (7)$$

Здесь N_{pipe} — число атомов, участвующих в диффузии, в расчете на единицу площади МЗГ; N_{GB} — общее число атомов на МЗГ на единицу площади границы. Множитель $N_{\text{pipe}}/N_{\text{GB}}$ соответствует концентрации атомов на МЗГ, участвующих в диффузии. Для границ толщиной 1 nm (минимальная приемлемая оценка толщины МЗГ) $N_{\text{pipe}}/N_{\text{GB}}$ составляет на высокоугловых границах 90% для вакансий и 40% для междоузлий; на малоугловых — 7% для вакансий и 1% для междоузлий.

Оценка величины N_{pipe} проводилась на основании анализа координат атомов расчетной ячейки до и после диффузионного скачка. Фактически под N_{pipe} понимается количество мест возможной локализации дефекта. Поэтому в N_{pipe} не обязательно входят все атомы на

поверхности дислокационных трубок. И наоборот, если дефект слабо связан с ядром дислокации, учитываются также и атомы, отстоящие от ядра дислокации. Число атомов, вовлеченных в диффузионные процессы, тесно связано со структурой МЗГ и механизмом диффузии. В частности, анализ полученных значений N_{pipe} свидетельствует о том, что межузельные атомы локализуются в меньшей области вокруг ядра дислокации, чем вакансии. Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с тем фактом, что разница энергий образования в объеме и на межзеренной границе для междоузлий значительно больше, чем для вакансий [13].

Расчет N_{GB} проводился следующим образом. Пусть граница имеет толщину δ , концентрация атомов на межзеренной границе C . Непосредственные расчеты C показывают, что при $\delta = 1$ nm на всех рассмотренных границах отличие концентрации атомов от объемной не превосходит 10%. При увеличении толщины границы ошибка в определении концентрации атомов на МЗГ будет уменьшаться. Поэтому положим $C = 2/a^3$, тогда общее число атомов на МЗГ на единицу площади границы будем вычислять по формуле

$$N_{\text{GB}} = \delta \frac{2}{a^3}. \quad (8)$$

С учетом выражений (4), (7) и (8) можем выразить произведение коэффициента самодиффузии на толщину границы для межузельного и вакансионного механизмов

$$D_{\text{eq}}^{\text{self}} \delta = D^{\text{def}} \exp\left(-\frac{E_{\text{def}}^{\text{form}}}{kT}\right) N_{\text{pipe}} \frac{a^3}{2}. \quad (9)$$

Результаты расчетов $D_{\text{eq}}^{\text{self}} \delta$ по формуле (9) представлены на рис. 3.

Каждая из серий 1–6 включает точку с абсциссой 0.625 ($T = 1600$ K), соответствующую результатам расчетов методом классической МД (МД-точка), и четыре значения ($T = 1000–1300$ K), полученные из PRD-расчетов (PRD-точки). Экстраполяция аррениусовской зависимости (линии на рис. 3) построена только по PRD-точкам. Малость отклонения МД-точки в каждой серии от соответствующей прямой свидетельствует о хорошем согласии результатов расчетов методами классической и ускоренной молекулярной динамики.

Наблюдаемое отличие значений $D_{\text{eq}}^{\text{self}} \delta$, рассчитанных методом классической МД, от экстраполяции результатов PRD-расчетов может быть вызвано зависимостью концентрации атомов, участвующих в диффузии на МЗГ (параметр N_{pipe} в выражении (9)), от температуры. Поскольку вакансии слабее связаны с ядром дислокации, чем междоузлия, зависимость N_{pipe} от температуры для вакансионного механизма диффузии будет сильнее, чем для межузельного. Это предположение подтверждается тем фактом, что для вакансионного механизма диффузии наблюдаются большие различия для разных методов расчета, чем для межузельного.

Сопоставление результатов расчетов для рассмотренных границ свидетельствует о преобладании диффузии

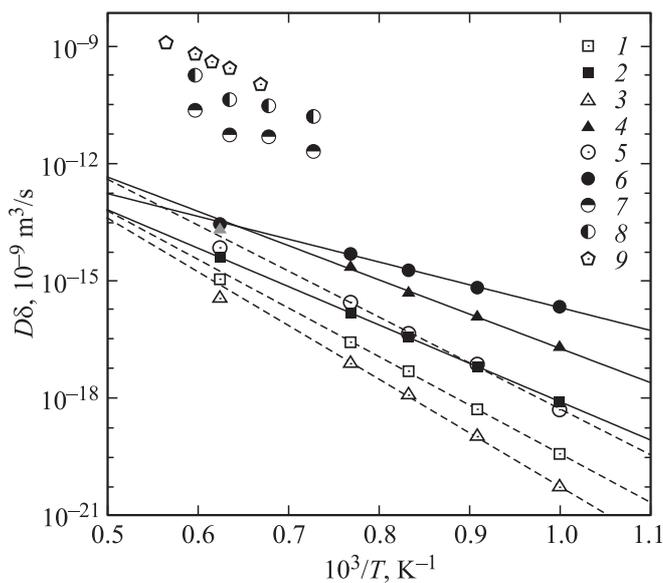


Рис. 3. Температурная зависимость $D_{\text{eq}}^{\text{self}}\delta$. 1–6 — расчеты для бикристалла с различной структурой МЗГ: 1, 2 — $\Sigma 5(210)$, 3, 4 — $\Sigma 5(310)$, 5, 6 — $\Sigma 1(100)$. 1, 3, 5 — вакансионный механизм диффузии, 2, 4, 6 — межузельный, 7–9 — эксперименты по спеканию: 7, 8 — [9] (размер частиц 2 и 6 μm соответственно); 9 — [10] (размер частиц 20 μm).

вдоль малоугловых МЗГ. При самодиффузии по вакансионному механизму, $D_{\text{eq}}^{\text{self}}\delta$ во всем рассматриваемом интервале температур для малоугловых границ примерно на порядок больше, чем для высокоугловых. Для межузельного механизма при 1000 К диффузия вдоль малоугловых МЗГ также преобладает, однако при 1500 К величины $D_{\text{eq}}^{\text{self}}\delta$ для $\Sigma 1(100)$ и $\Sigma 5(310)$ примерно совпадают.

Следует также отметить, что самодиффузия вдоль границ зерен по межузельному механизму в среднем протекает активнее, чем по вакансионному. Кроме того, междоузлия более чувствительны к структуре границы.

При сопоставлении расчетных значений $D_{\text{eq}}^{\text{self}}\delta$ с экспериментальными следует обратить внимание на то, что результаты, полученные разными авторами различаются примерно на два порядка (рис. 3). Кроме того, серии 7 и 8, полученные в [9] при спекании образцов, спрессованных из порошков молибдена с размерами частиц 2 и 6 μm , различаются на порядок.

Согласно моделям спекания [29] и [21], использовавшимся в [10] и [9], величина $D_{\text{eq}}^{\text{self}}\delta$ может быть получена непосредственной интерполяцией временной зависимости линейной усадки образца. Однако в рамках данных моделей используется несколько предположений, завышающих коэффициент зернограничной диффузии.

Во-первых, на основании вида зависимости усадки образца от времени делается допущение о преобладании зернограничной диффузии, вклад диффузии в объеме не учитывается.

Во-вторых, не учитывается перенос вещества через газовую фазу.

В-третьих, в [9,10] неявно делается предположение о соответствии структуры и свойств межзеренных границ между частицами спекаемого порошка и МЗГ в поликристаллическом материале. В связи с этим следует обратить внимание на работу [22] по исследованию диффузии ^{63}Ni в $\gamma\text{-FeNi}$. Образцы, имеющие нанокристаллическую структуру, были получены спеканием порошков сплава, при этом показано, что частицы порошка имеют внутренние межзеренные границы. Таким образом, после спекания в образце присутствуют два типа межзеренных границ: МЗГ внутри частиц, образовавшиеся во время производства порошка; МЗГ, образовавшиеся между различными частицами порошка во время спекания. Согласно [22], на межзеренных границах между частицами коэффициент диффузии на два-три порядка больше, чем на МЗГ внутри частиц. Следовательно, коэффициенты самодиффузии (по МЗГ между частицами), измеренные в экспериментах [9,10], могут быть завышены на несколько порядков по сравнению с коэффициентами самодиффузии в реальных поликристаллах (МЗГ внутри частиц).

Аналогичный эффект наблюдался в экспериментах по зернограничной диффузии никеля в молибдене. Установлено [23], что коэффициент диффузии Ni вдоль межзеренных границ в субмикрокристаллическом Mo, полученном методами интенсивной пластической деформации (ИПД), на два-три порядка выше, чем в крупнозернистом молибдене. Авторы этой работы связывают данный факт с неравновесным состоянием границ зерен, формируемым в металлах в процессе ИПД.

Учитывая высказанные соображения, можно считать, что расчетные значения коэффициентов самодиффузии находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов.

3.3. Самодиффузия в поликристаллах. В зависимости от температуры, рассматриваемого промежутка времени, объемной доли межзеренных границ и их структуры реализуются различные кинетические режимы диффузии в поликристаллах. Их подробная классификация приведена в [24,25]. В зависимости от реализуемого кинетического режима и геометрии зерен используется то или иное выражение для оценки эффективного коэффициента диффузии. Для грубой оценки можно использовать выражение, предложенное в [26],

$$D_{\text{eff}} = gD_{\text{GB}} + (1 - g)D_{\text{bulk}}, \quad (10)$$

где D_{GB} , D_{bulk} — коэффициенты диффузии вдоль межзеренных границ и в объеме кристалла, g — объемная доля межзеренных границ.

Однако, согласно [27], выражение (10) хорошо описывает диффузию в поликристаллах со слоистой структурой. В том случае, если форма зерна ближе к сферической, лучше использовать выражение Максвелла–Гарнетта [25,28]

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{GB}} \frac{[(3 - 2g)D_{\text{bulk}} + 2gD_{\text{GB}}]}{(3 - g)D_{\text{GB}} + gD_{\text{bulk}}}. \quad (11)$$

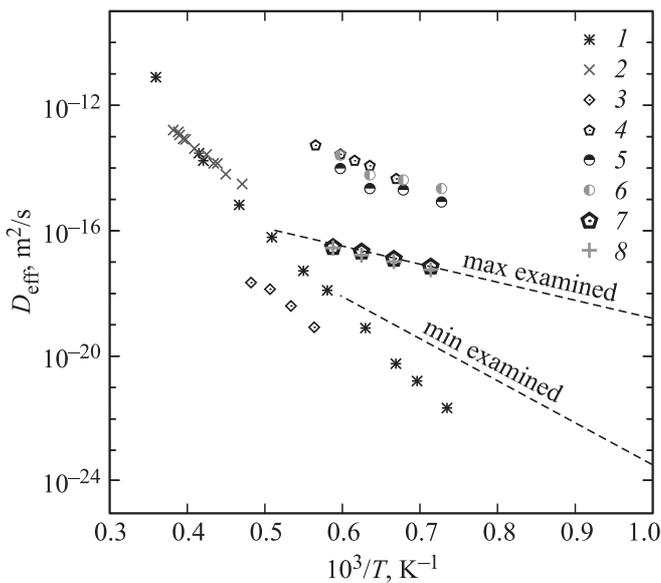


Рис. 4. Сопоставление эффективных коэффициентов самодиффузии, полученных из экспериментов по диффузии ⁹⁹Mo [29] (1), [30] (2) и из экспериментов по спеканию (3–6). 3 — спекание контролируется диффузией в объеме [8] (без пересчета), 4–6 — диффузией вдоль МЗГ (расчет D_{eff} по формуле (11)): 4 — данные [10], 5, 6 — [9] (размер частиц 2 и 6 μm соответственно). МД-расчеты для поликристалла: 7, 8 — размер зерен 8 и 4 nm соответственно перемасштабирован на 1 μm). Линии — оценка (для зерен 1 μm) по формуле (1), коэффициенты МЗГ диффузии получены из расчетов для бикристалла.

С помощью рассчитанных значений коэффициентов зернограничной диффузии (см. подраздел 3.2) по формуле (11) была проведена оценка эффективных (или средних) коэффициентов диффузии в поликристаллическом материале в приближении, согласно которому все границы имеют одинаковую структуру. При этом были использованы следующие значения: толщина границы $\delta = 1 \text{ nm}$, средний размер зерна $R = 1 \mu\text{m}$. Объемная доля границ в (11) оценивалась как $g \approx \delta/R$. Таким образом, были проведены оценки серии минимальных (вакансионный механизм $\Sigma 5(310)$) и максимальных (межузельный механизм $\Sigma 1(100)$) средних коэффициентов самодиффузии. Аррениусовские экстраполяции полученных значений представлены на рис. 4 штриховыми линиями.

Аналогичным образом были рассчитаны средние коэффициенты диффузии в поликристаллическом материале на основе данных экспериментов по спеканию [10] и [9] (серии 4–6 на рис. 4). Толщина границы также принималась равной 1 nm, значения средних размеров зерен были взяты из приведенных публикаций.

Для верификации полученных результатов были также проведены МД-расчеты среднего коэффициента диффузии в поликристаллических образцах. Для этого в достаточно большой расчетной ячейке ($2 \cdot 10^6$ атомов) создавалась поликристаллическая структура по методу

многогранников Вороного [31]. Использование данного метода позволяет моделировать поликристалл со случайной геометрией зерен и ориентацией их кристаллографических направлений.

Полученная система релаксировала к заданной температуре и близким к нулю компонентам тензора напряжений. Далее отслеживалась эволюция системы в рамках микроканонического ансамбля методами классической МД. Были проведены расчеты для поликристаллов со средним размером зерен 8 и 16 nm.

Эффективный коэффициент диффузии, согласно уравнению Эйнштейна–Смолуховского для трехмерной диффузии, определялся как 1/6 от скорости роста среднеквадратичного отклонения атомов расчетной ячейки. Для удобства сравнения с экспериментальными данными на рис. 4 представлены коэффициенты самодиффузии, перемасштабированные на размер зерен 1 μm : $D(1000 \text{ nm}) = D(8 \text{ nm}) \cdot 8/1000$ (соотношение следует из (10)). Необходимо отметить, что рассчитанные таким образом значения коэффициентов самодиффузии являются завышенными, поскольку в ходе проведения расчетов в поликристалле наблюдалась рекристаллизация.

Тем не менее полученное согласие результатов расчетов для поликристалла со случайной структурой границ и бикристалла свидетельствует в пользу корректности полученных значений коэффициентов диффузии.

4. Заключение

Методами классической и ускоренной молекулярной динамики проведен расчет коэффициентов диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ в молибдене. Полученные значения были использованы для оценки коэффициентов самодиффузии вдоль границ зерен и эффективных коэффициентов диффузии в поликристаллах. Кратко перечислим основные результаты.

1. Как для межузельного, так и для вакансионного механизма коэффициент зернограничной самодиффузии вдоль малоугловой ($\alpha \approx 5^\circ$) границы $\Sigma 1(100)$ выше, чем вдоль высокоугловых границ $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Это обусловлено меньшей энергией образования дефектов. Однако при дальнейшем уменьшении угла разориентации расстояние между МЗГ-дислокациями будет увеличиваться, что приведет к уменьшению доли атомов, участвующих в диффузии, а следовательно, к падению коэффициента самодиффузии.

2. При температурах ниже 1600 K на всех рассмотренных границах самодиффузия по межузельному механизму протекает активнее, чем по вакансионному, причем для междоузлий на всех рассмотренных границах и энергия образования, и энергия миграции меньше, чем для вакансий.

3. Показано соответствие эффективных коэффициентов самодиффузии в поликристалле результатам для рассмотренных границ в бикристалле.

Сопоставление полученных результатов с данными работ [9,10,22,23] указывает на то, что значения коэффициентов самодиффузии вдоль межзеренных границ, полученные из экспериментов по спеканию, на несколько порядков выше значений, наблюдаемых в поликристаллических материалах. Это может быть обусловлено различием структур стабильных МЗГ в поликристалле и границ, образующихся между частицами спекаемого порошка.

Список литературы

- [1] E.G. Fu, A. Misra, H. Wang, L. Shao, X. Zhang. *J. Nucl. Mater.* **407**, 178 (2010).
- [2] M. Lia, M.A. Kirk, P.M. Baldob, D. Xu, B.D. Wirth. *Phyl. Mag.* **92**, 2048 (2012).
- [3] M. Li, M. Eldrup, T.S. Byun, N. Hashimoto, L.L. Snead, S.J. Zinkle. *J. Nucl. Mater.* **376**, 11 (2008).
- [4] K. Tai, R.S. Averback, P. Bellon, Y. Ashkenazy, B. Stumphy. *J. Nucl. Mater.* **422**, 8 (2012).
- [5] Y. Zhang, H. Huang, P.C. Millett, M. Tonks, D. Wolf, S.R. Phillpot. *J. Nucl. Mater.* **422**, 69 (2012).
- [6] D.S. Aidhy. Evolution of intrinsic point defects in fluorite-based materials: insight from atomic-level simulation. PhD thesis. University of Florida (2009).
- [7] F. Gaok, H. Heinisch, R.J. Kurtz. *J. Nucl. Mater.* **351**, 133 (2006).
- [8] S. Majumdar, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava, I.G. Sharma. *Acta Mater.* **57**, 4158 (2009).
- [9] J.T. Smith. *J. Appl. Phys.* **36**, 595 (1965).
- [10] X. Shi, J. Luo. *Phys. Rev. B* **84**, 014 105 (2011).
- [11] L.V. Gorynin, V.A. Ignatov, V.V. Rybin, S.A. Fabritsiev, V.A. Kazakov, V.P. Chakin, V.A. Tsykanov, V.R. Barabash, Y.G. Prokofyev. *J. Nucl. Mater.* **191–194**, 491 (1992).
- [12] B.V. Cockeram, R.W. Smith, L.L. Snead. *J. Nucl. Mater.* **346**, 145 (2005).
- [13] И.И. Новоселов, А.Ю. Куксин, А.В. Янилкин. ФТТ, в печати (2014).
- [14] S.V. Starikov, Z. Insepov, J. Rest, A.Yu. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Stegailov, A.V. Yanilkin. *Phys. Rev. B* **84**, 104 109 (2011).
- [15] M.S. Daw, S.M. Foiles, M.I. Baskes. *Mater. Sci. Rep.* **9**, 251 (1992).
- [16] S.J. Plimpton. *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [17] J. Wang, I.J. Beyerlein. *Mater. Sci. Eng.* **20**, 024 002 (2012).
- [18] J.W. Cahn, Y. Mishin, A. Suzuki. *Acta Mater.* **54**, 4953 (2006).
- [19] Г. Готтштайн. Физико-химические основы материаловедения. Бином, Лаборатория знаний, М. (2009). 400 с.
- [20] R.L. Coble. *J. Appl. Phys.* **32**, 787 (1961).
- [21] D.L. Johnson. *J. Appl. Phys.* **40**, 192 (1969).
- [22] S.V. Divinski, F. Hisker, Y.S. Kang, J.S. Lee, C. Herzing. *Interface Sci.* **11**, 67 (2003).
- [23] Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин, И.В. Раточка, С.Г. Псахье, Ю.Р. Колобов. *Письма в ЖТФ* **34**, 4, 36 (2008).
- [24] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. John Wiley and Sons (1995). 528 p.
- [25] H. Mehrer. *Diffusion in solids. Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processis*. Springer (2007). 651 p.
- [26] E.W. Hart. *Acta Met.* **5**, 597 (1957).
- [27] I.V. Belova, G.E. Murch. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **19**, 25 (2004).
- [28] J.C. Maxwell-Garnett. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **203**, 383 (1904).
- [29] K. Maier, H. Mehrer, G. Rein. *Z. Metallkunde* **70**, 271 (1979).
- [30] J. Ascill, D.H. Tomlin. *Phys. Mag.* **8**, 997 (1963).
- [31] Ф. Препарта, М. Шеймос. *Вычислительная геометрия: введение*. Мир, М. (1989). 478 с.