

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.27:620.186.8

**СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА $\langle 110 \rangle$
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ W**

© 2020 г. М. Е. Ступак^а, М. Г. Уразалиев^а, В. В. Попов^{а, *}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 38, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: vpopov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Методами компьютерного моделирования проведен расчет структуры и энергии симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ в поликристаллическом W. Расчеты проведены с помощью программного комплекса LAMMPS с использованием потенциала погруженного атома. Показано, что структура симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ может быть представлена ограниченным числом групп атомов – структурных элементов. Выполнено молекулярно-статическое моделирование границ зерен и получены значения энергии, ширина границ для различных разориентировок и энергии образования вакансий. Проанализирована связь энергии образования вакансий в границах зерен и изменения структуры границ

Ключевые слова: границы зерен, молекулярная статика, атомистическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323020080112

ВВЕДЕНИЕ

Границы зерен (ГЗ) существенно влияют на многие свойства поликристаллических материалов [1]. Знание структуры и энергии границ зерен необходимо для понимания многих процессов в поликристаллических материалах, таких как рост зерен, сегрегация примесей, диффузия, деформация и разрушение. Вольфрам находит применение в таких системах термоядерного синтеза как ITER и DEMO [2, 3]. Он обладает рядом полезных свойств: высокой теплопроводностью, высокой температурой плавления, прочностью при повышенных температурах и др. Эти характеристики поликристаллического W в значительной степени зависят от состояния ГЗ. Состояние ГЗ также влияет на процессы диффузии, рекристаллизации и деформации поликристаллического W. Поэтому знание структуры и характеристик ГЗ исключительно важно. В последние годы получило развитие использование методов атомистического моделирования для расчета структуры и энергии границ зерен и энергии образования точечных дефектов в них (см., напр., [4–9]). Целью настоящей работы является моделирование структуры и оценка энергии симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ в поликристаллическом W, а также оценка энергии образования вакансий в таких границах. В отличие от других исследований в настоящей работе поставлена задача провести систематический ана-

лиз структуры и энергии ГЗ в широком диапазоне углов разориентировки и доли совпадающих узлов. Кроме того, стояла задача оценить энергию образования вакансий в этих границах и проанализировать, от чего она зависит.

**МЕТОДОЛОГИЯ
АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Были рассчитаны структуры и энергии симметричных границ наклона в поликристаллическом W. Расчет был выполнен методом молекулярной статистики ($T = 0$ К). В этом случае кинетическая энергия системы равна нулю и, следовательно, энергия границы зерна вычисляется более корректно, чем при повышенных температурах. В настоящей работе были построены и исследованы 10 высокоугловых симметричных границ наклона: $\Sigma 33, (118)[1\bar{1}0]$, $\theta = 20.5^\circ$; $\Sigma 19, (116)[1\bar{1}0]$, $\theta = 26.5^\circ$; $\Sigma 9, (114)[1\bar{1}0]$, $\theta = 38.9^\circ$; $\Sigma 11, (113)[1\bar{1}0]$, $\theta = 50.5^\circ$; $\Sigma 3, (112)[1\bar{1}0]$, $\theta = 70.5^\circ$; $\Sigma 43, (335)[1\bar{1}0]$, $\theta = 80.6^\circ$; $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$, $\theta = 86.6^\circ$; $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$, $\theta = 109.5^\circ$; $\Sigma 1, (332)[1\bar{1}0]$, $\theta = 129.5^\circ$; $\Sigma 27, (552)[1\bar{1}0]$, $\theta = 148.4^\circ$.

Атомное взаимодействие в W было описано посредством потенциала погруженного атома (EAM2), построенного в [10]. Этот потенциал достаточно точно воспроизводит эксперименталь-

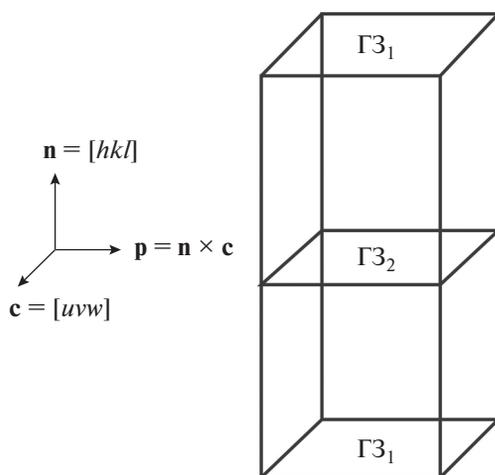


Рис. 1. Схема трехмерной периодической бикристаллической расчетной ячейки с обозначением ориентации кристалла. c – ось наклона, n – нормаль к плоскости границы.

ные значения периода решетки для ОЦК- и ГЦК-структур, когезивной энергии, упругих констант, энергии образования вакансий и собственных внедрений.

Схема построения специальной границы была подобна использованной в работе [4]. При построении модели специальной границы зерен создавали два блока моделирования (зерна), которые разворачивали один относительно другого на специальный угол, соответствующий теории решеток совпадающих узлов.

Моделирование структуры и энергии границ зерен проводили в программе LAMMPS [11]. Для этого использована расчетная ячейка с периодическими граничными условиями Борна–фон Кармана по всем трем направлениям, состоящая из двух зерен. В ячейке моделирования имеется две кристаллографически идентичных границы зерна: одна периодическая ГЗ в верхней и нижней границах ячейки моделирования ($ГЗ_1$) и одна ГЗ в середине ячейки ($ГЗ_2$) (рис. 1).

Компоненты направляющих векторов блоков определяли следующим образом. Один из векторов – это нормаль к плоскости границы зерна n . Два других вектора лежат в плоскости границы, один из которых – это вектор оси наклона c , другой получается векторным произведением векторов нормали и оси наклона. Затем находили компоненты векторов второго блока.

На этапе построения границ зерен атомы достраивались до границы зерна, и соседние зерна могли содержать атомы, которые расположены очень близко друг к другу. Удаление атомов, расположенных слишком близко друг относительно друга проводили с помощью определения критического расстояния между ними. Данный критерий

был использован во всех периодических направлениях границы зерна.

После удаления атомов в соответствии с критерием выполняли редактирование геометрии блоков друг относительно друга. Тем самым задавали разные начальные конфигурации. После этого запускали процедуру минимизации энергии.

Энергию границы зерна, E_{GB} , определяли как избыточную энергию микроструктуры, локализованной в межзеренной области:

$$E_{GB} = \frac{E_p - NE_{coh}}{2S}, \quad (1)$$

где E_p – полная потенциальная энергия релаксированного бикристалла, N – число частиц, находящихся в расчетной области, E_{coh} – энергия когезии (энергия связи, приходящаяся на один атом бездефектной решетки монокристалла), S – площадь границы зерна. Множитель 2 в знаменателе учитывает наличие двух границ.

Структуру и энергию ГЗ для каждой границы рассчитывали для различных начальных конфигураций посредством поиска локального минимума энергии методом сопряженных градиентов. Для дальнейшего анализа использовали структуру, соответствующую глобальному минимуму энергии.

В работе также была оценена ширина границы зерна, поскольку она является важнейшим параметром зернограницной диффузии. В качестве визуализатора использована программа OVITO [12]. В программе OVITO было измерено максимальное расстояние между атомами по обе стороны границы, для которых межатомное расстояние по крайней мере в одном направлении существенно отличалось от межатомного расстояния в регулярной решетке. Это расстояние принимали за ширину ГЗ.

Были также рассчитаны энергии образования вакансий в разных позициях в границе зерна и на разном расстоянии от плоскости границы. Энергию образования вакансий рассчитывали по формуле

$$E_v = E_f - (N_0 - 1)(E_i/N_0). \quad (2)$$

Здесь E_i – начальная энергия системы, до удаления атома, N_0 – общее число атомов, E_f – энергия системы после удаления атома – энергия системы $N_0 - 1$ частиц. Член E_i/N_0 – энергия, приходящаяся на один атом.

Энергию образования вакансии определяли как энергию, необходимую для удаления атома из позиции в ГЗ и появления (создания) такого же атома в идеальной решетке далеко от ГЗ. Энергия образования вакансии зависит от позиции вакансии в ГЗ, поэтому может быть представлена как функция расстояния – между дефектом и плоскостью ГЗ.

Таблица 1. Параметры структуры ГЗ, энергия, ширина границ и минимальная энергия образования вакансий в ГЗ

Σ	Плоскость границы	Ось наклона	θ°	E_{GB} , Дж/м ²	δ , нм	E_v , eV
33	(118)	$[1\bar{1}0]$	20.5	2.58	0.47	0.77
19	(116)	$[1\bar{1}0]$	26.5	2.72	0.48	1.54
9	(114)	$[1\bar{1}0]$	38.9	2.53	0.42	2.10
11	(113)	$[1\bar{1}0]$	50.5	2.64	0.52	1.38
3	(112)	$[1\bar{1}0]$	70.5	0.71	0.26	2.74
43	(335)	$[1\bar{1}0]$	80.6	2.31	0.44	1.37
17	(223)	$[1\bar{1}0]$	86.6	2.73	0.42	0.05
3	(111)	$[1\bar{1}0]$	109.5	2.72	0.42	2.60
11	(332)	$[1\bar{1}0]$	129.5	2.39	0.53	2.57
27	(552)	$[1\bar{1}0]$	148.4	3.17	0.52	0.55

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны примеры структур границ зерен, исследованных в настоящей работе. Структуры границ видны перпендикулярно оси наклона. Все структуры релаксированные. Черные и светлые кружки обозначают позиции атомов в чередующихся плоскостях перпендикулярно осям наклона. Штриховые линии охватывают структурные элементы.

Большинство границ зерен содержит структурные элементы А, В, С и D, но встречаются и границы, содержащие другие, более сложные элементы. Это границы $\Sigma 27$, (552) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 148.4^\circ$ и $\Sigma 43$, (335) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 80.6^\circ$.

Границы $\Sigma 9$, (221) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 38.5^\circ$; $\Sigma 11$, (113) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 50.5^\circ$; $\Sigma 3$, (112) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 70.5^\circ$; $\Sigma 3(111)$ $[1\bar{1}0]$, $\theta = 109.5^\circ$ и $\Sigma 11$, (332) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 129.5^\circ$ образованы одним типом структурных элементов. Это так называемые “предпочтительные” границы.

Граница $\Sigma 3$, (112) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 70.5^\circ$ – это когерентная двойниковая граница.

Нами были рассчитаны энергия ГЗ, E_{GB} , структурная ширина ГЗ, δ , и минимальная энергия образования вакансий в ГЗ, E_v . Эти результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3. Границы, отвечающие углам 0° и 180° , соответствуют $\Sigma 1$ и для них энергии ГЗ равны нулю.

На зависимости энергии границы зерна от угла разориентировки имеется глубокий минимум при $\theta = 70.5^\circ$, соответствующий двойниковой границе $\Sigma 3$, (112) $[1\bar{1}0]$, $\theta = 70.5^\circ$, и небольшое снижение энергии при $\theta = 129.5^\circ$ для границы $\Sigma 11$, (332) $[1\bar{1}0]$.

Экспериментальное определение энергий границ зерен является сложной задачей, и в литературе отсутствуют надежные данные об энергии границ зерен в поликристаллическом W. Поэтому мы провели сравнение результатов, полученных в настоящей работе, с результатами расчетов, представленных в литературе. Структура и энергии ГЗ в W, полученные в настоящей работе, близки к результатам работ [7, 8], в которых были выполнены расчеты структуры и энергии для некоторых ГЗ методом эволюционного поиска с использованием алгоритма USPEX [13]. В этой работе наблюдали минимумы на зависимости энергии от угла разориентировки при тех же углах, что и в настоящей работе. Кроме того, для некоторых границ зерен в W имеются результаты первопринципных расчетов. Сравнение значений энергии границ зерен, рассчитанных в настоящей работе, и результатов первопринципных расчетов, выполненных в работе [14], показывает, что различие в энергии границ между ними не превышает 0.2 Дж/м², что можно рассматривать как свидетельство в пользу надежности результатов, полученных в настоящей работе.

В табл. 1 приведены оценки ширины ГЗ, рассмотренных в настоящей работе. Видно, что почти для всех границ ширина составляет 0.4 – 0.6 нм и только для двойниковой ГЗ заметно меньше. Эти результаты хорошо согласуются с данными диффузионных исследований, согласно которым диффузионная ширина границы зерна составляет 0.4 – 0.6 нм [15–18]. Близкие значения дают исследования, выполненные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [19–21].

В настоящей работе были определены энергии образования вакансий во всех рассмотренных ГЗ.

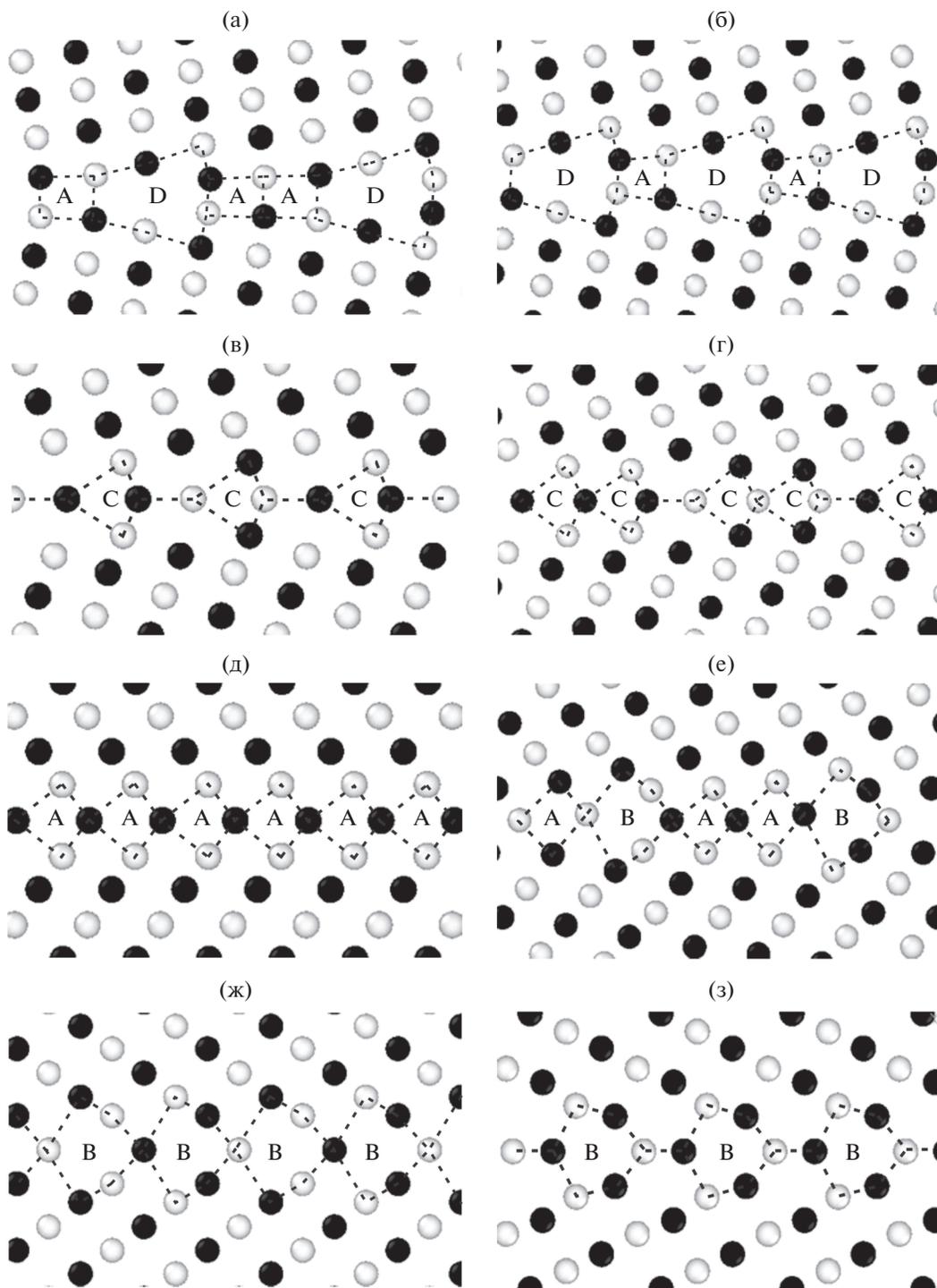


Рис. 2. Релаксированные структуры рассчитанных границ наклона в W. а – $\Sigma 33$, $(118)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 20.5^\circ$; б – $\Sigma 19$, $(116)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 26.5^\circ$; в – $\Sigma 9$, $(114)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 38.9^\circ$; г – $\Sigma 11$, $(113)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 50.5^\circ$; д – $\Sigma 3$, $(112)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 70.5^\circ$; е – $\Sigma 17$, $(223)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 86.6^\circ$; ж – $\Sigma 3$, $(111)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 109.5^\circ$; з – $\Sigma 11$, $(332)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\theta = 129.5^\circ$. Атомы в двух последовательных плоскостях, перпендикулярных оси наклона, показаны черным или белым цветом.

В литературе нет данных об энергиях образования вакансий в границах, рассматриваемых в данной работе. Однако есть информация об энергиях образования вакансий в симметричных гра-

ницах наклона с осью $\langle 100 \rangle$ [22]. Сравнение энергий образования вакансий в границах наклона с осью $\langle 110 \rangle$, рассчитанных в настоящей работе, со значениями энергий образования вакансий в гра-

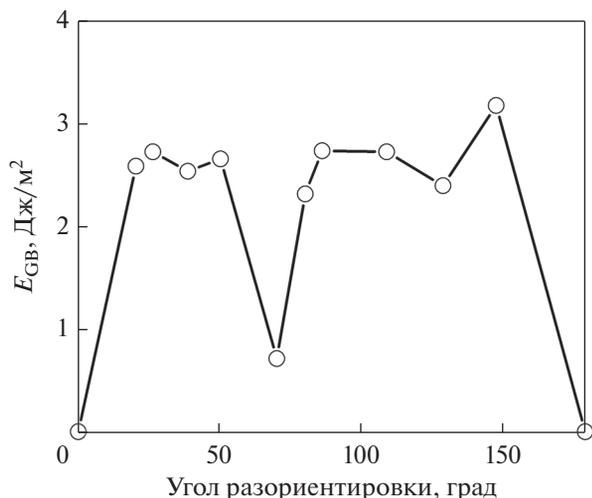


Рис. 3. Зависимость энергии границ наклона в W от угла разориентировки.

ницах наклона с осью $\langle 100 \rangle$, полученных в работе [22], показывает, что они достаточно близки. Это позволяет утверждать, что значения энергий образования вакансий в ГЗ рассчитаны в настоящей работе достаточно надежно. В табл. 1 приведена минимальная энергия образования вакансий во всех рассмотренных границах.

Для всех рассматриваемых в настоящей работе ГЗ были выполнены расчеты энергии образования вакансий в зависимости от расстояния от плоскости границы.

Большинство рассмотренных границ зерен симметричны относительно плоскости границы. Для таких границ зависимости энергии образования вакансий от расстояния от границы также симметричны. Это справедливо, например, для границы $\Sigma 11, (113)[1\bar{1}0]$, зависимость энергии образования вакансий от расстояния до границы для которой показана на рис. 4а. Однако для некоторых границ наблюдали асимметрию структуры относительно плоскости границы. В этом случае зависимость энергии образования вакансий от расстояния до границы также несимметрична. Это относится, например, к границе $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$ (рис. 4б). Аналогичный эффект наблюдали в работе [23] при первопринципном моделировании ГЗ в сплаве W–25% Re.

Мы проанализировали релаксацию структуры границ при образовании вакансий на примере границы $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$, для которой было получено наименьшее значение минимальной энергии образования вакансии. Было рассмотрено образование вакансий в этой границе в трех позициях, показанных на рис. 5а.

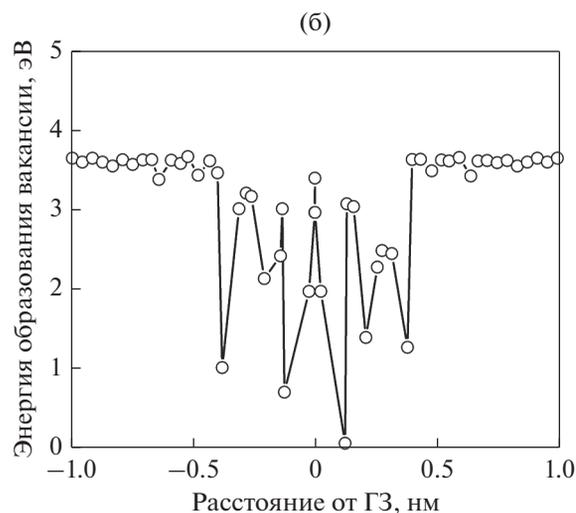
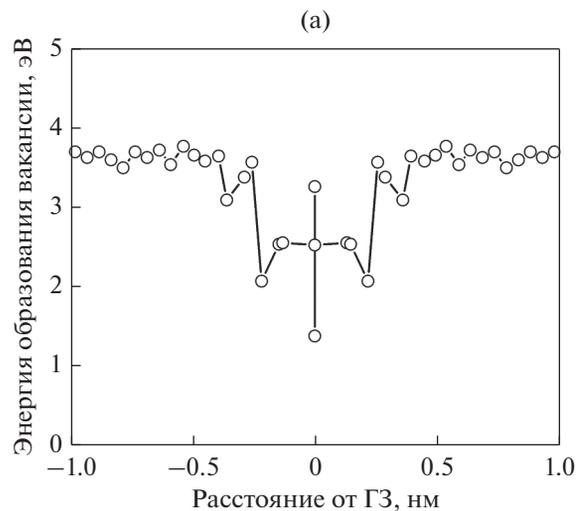


Рис. 4. Зависимости энергии образования вакансий от расстояния от границы для ГЗ $\Sigma 11, (113)[1\bar{1}0]$ (а) и $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$ (б).

На рис. 5б–5г показана структура границы $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$ после образования вакансий в соответствующих позициях и последующей релаксации. Звездочкой показано исходное положение удаленного атома. Энергия образования вакансии в границе в позициях 1, 2 и 3 составляет 2.97, 0.05 и 1.39 эВ соответственно.

Наибольшее значение энергии образования вакансии из рассмотренных позиций получено для позиции 1 – 2.97 эВ. Это близко к энергии образования вакансии в регулярной решетке. Релаксированная структура ГЗ для этого случая показана на рис. 5б. Видно, что после образования вакансии и последующей релаксации структура границы практически не меняется по сравнению с исходной структурой и изменение позиций атомов в окрестности границы незначительно.

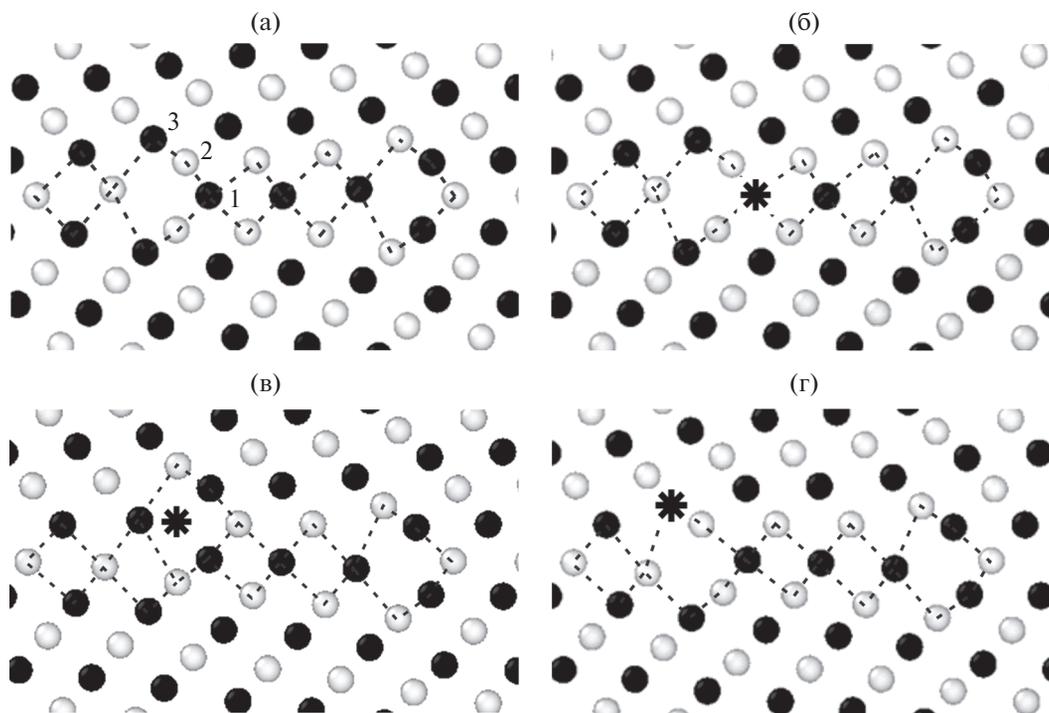


Рис. 5. Исходная релаксированная структура границы $\Sigma 17$, $(223)[1 \bar{1}0]$ (а) и ее структура после образования вакансий в позициях 1 (б), 2 (в) и 3 (г) и последующей релаксации. На рис. 5а цифрами показаны позиции образования вакансий. На рис. 5б–5г звездочкой показана исходная позиция вакансии.

Минимальная энергия образования вакансии получена для позиции 2 – 0.05 эВ. В этом случае структура ГЗ в окрестности вакансии после релаксации значительно меняется и соответственно изменения позиций атомов очень существенны (рис. 5в).

Для позиции 3 энергия образования вакансии имеет промежуточное значение – 1.39 эВ. Для этого случая после релаксации наблюдается заметный сдвиг ближайших к вакансии атомов, но изменений структуры ГЗ не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами компьютерного моделирования выполнен расчет структуры и энергии симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ в поликристаллическом W. Показано, что структура симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ может быть представлена ограниченным числом структурных элементов. Получены значения энергии и ширины границ для различных разориентировок. Показано, что рассчитанная ширина границ близка к значениям, определенным в диффузионных экспериментах и исследованиях, выполненных методом электронной микроскопии высокого разрешения. Определены энергии образования вакансий в рассмотренных границах. На примере границы $\Sigma 17$, $(223)[1 \bar{1}0]$ показано, что энергия образования

вакансии тем меньше, чем больше последующая релаксация структуры в окрестности границы.

Таким образом, можно сделать вывод, что чем более значительна релаксация структуры, сопровождающая образование вакансии, тем меньше энергия ее образования.

Авторы выражают признательность Ю.Н. Горностыреву за консультации и помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция” номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
2. Zinkle S., Snead L. Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy // Annual Rev. Mater. Research. 2014. V. 44. № 1. P. 241–267.
3. Maisonnier D., Campbell D., Cook I., Pace L.D., Giancarli L., Hayward J., Puma A. L., Medrano M., Norajitra P., Roccella M., Sardain P., Tran M., Ward D. Power plant conceptual studies in Europe // Nuclear Fusion. 2007. V. 47. № 11. P 1524–1532.
4. Tschopp M.A., McDowell D.L. Structures and energies of Sigma3 asymmetric tilt grain boundaries in Cu and Al // Phil. Mag. (2007). 3147–3173.
5. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Энергии образования и структуры точечных дефектов

- на межзеренных границах наклона в молибдене // ФТТ. 2014. Т. 56. № 7. С. 1349–1355.
6. *Novoselov I., Yanilkin A.* Impact of segregated interstitials on structures and energies of tilt grain boundaries in Mo // *Computational Materials Science*. 2016. V. 112. P. 276–281.
 7. *Frolov T., Setyawan W., Kurtz R.J., Marian J., Oganov A.R., Rudd, R.E., Zhu Q.* Grain boundary phases in bcc metals // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 17. P. 8253–8268.
 8. *Frolov T., Zhu Q., Ooppelstrup T., Marian J., Rudd R.E.* Structures and transitions in bcc tungsten grain boundaries and their role in the absorption of point defects // *Acta Materialia*. 2018. V. 159. P. 123–134.
 9. *Векман А.В., Демьянов Б.Ф.* Структурно-вакансионная модель границ зерен // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 1. С. 53–62.
 10. *Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M.R., Proville L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F.* Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. V. 25. P. 395502.
 11. <http://lammmps.sandia.gov>.
 12. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool Modelling Simul // *Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
 13. *Oganov A.R., Glass C.W.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 244704.
 14. *Scheiber D., Pippan R., Puschnig P., Romaner L.* Ab initio calculations of grain boundaries in bcc metals // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 24. P. 035013.
 15. *Gas P., Beke D.L., Bernardino J.* Grain-boundary diffusion: Analysis of the C kinetic regime // *Phil. Mag. Letters*. 1992. V. 65. № 3. P. 133–139.
 16. *Surholt T., Mishin Yu., Herzog Chr.* Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in type-B and type-C kinetic regimes // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. № 6. P. 3577–3587.
 17. *Divinski V.S., Reglitz G., Wilde G.* Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 386–395.
 18. *Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V.* Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 14. P. 5188–5197.
 19. *Thomas G.J., Siegel R.W., Eastman J.A.* Grain boundaries in nanophase palladium: High resolution electron microscopy and image simulation // *Scr. Metall. Mater.* 1990. V. 24. P. 201–206.
 20. *Fultz B., Kuwano H., Ouyang H.* Average widths of grain boundaries in nanophase alloys synthesized by mechanical attrition // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 3458–3466.
 21. *Rösner H., Koch C.T., Wilde G.* Strain Mapping along Al–Pb interfaces // *Acta Mater.* 2010. V. 58. № 1. P. 162–172.
 22. *Chen N, Niu L.-L., Zhang Y., Shu X., Zhou H.-B., Jin S., Ran G., Lu G.-H., Gao F.* Energetics of vacancy segregation to [100] symmetric tilt grain boundaries in bcc tungsten. *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 36955.
 23. *Scheiber D., Razumovskiy V.I., Puschnig P., Pippan R., Romaner L.* Ab initio description of segregation and cohesion of grain boundaries in W–25 at % Re alloys // *Acta Mater.* 2015. T. 88. P. 180–189.