

УДК 669.295:539.219.3:004.94

## Молекулярно-динамическое исследование зернограничной самодиффузии в ГПУ- и ОЦК-фазах нанокристаллического титана

А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Ю.Р. Колобов

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015, Россия

В работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование нанокристаллического титана и из сопоставления рассчитанных диффузионных характеристик с данными реальных экспериментов показано повышение энергии активации зернограничной самодиффузии под влиянием остаточных примесей, обладающих высокими энергиями связи с металлом. Рассчитанные значения энергии активации зернограничной самодиффузии в ОЦК-фазе титана (140 кДж/моль) существенно превышают значение этой величины в ГПУ-фазе титана (82 кДж/моль).

*Ключевые слова:* титан, зернограничная диффузия, нанокристаллические материалы, молекулярная динамика

## Molecular dynamics study of grain boundary self-diffusion in hcp and bcc nanocrystalline titanium

A.G. Lipnitskii, I.V. Nelasov, and Yu.R. Kolobov

Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015, Russia

The paper reports on molecular dynamics simulation of nanocrystalline titanium. Comparison of calculated and experimental diffusion characteristics shows that the activation energy of grain boundary self-diffusion increases under the action of residual impurities with a high impurity – metal binding energy. The calculated activation energy of grain boundary self-diffusion in bcc titanium is 140 kJ/mol, and that in hcp titanium is 82 kJ/mol.

*Keywords:* titanium, grain boundary diffusion, nanocrystalline materials, molecular dynamics

### 1. Введение

Самодиффузия по высокоугловым границам зерен, обусловленная смещениями атомов с преодолением энергетических барьеров в межзеренной области, составляет основу механизмов миграции границ зерен, роста зерен, ползучести Кобла и других диффузионно-контролируемых процессов в поликристаллах. Уменьшение средних размеров зерен и увеличение относительного вклада межзеренных областей повышают влияние этих процессов на формирование структуры и свойств материалов, достигая максимальных эффектов в нанокристаллическом состоянии со средним размером зерен порядка 10–100 нм [1]. В результате зернограничная самодиффузия представляет основной механизм развития процессов на мезомасштабном уровне [2, 3], на котором континуальные подходы ограничены необходимостью корректного рассмотрения зеренной структуры

материала. При этом параметры зернограничной диффузии являются эффективными характеристиками, обеспечивающими согласованное описание явлений на микро- и мезомасштабном уровнях. Вместе с тем определение величин энергии активации и коэффициентов зернограничной самодиффузии, надежно воспроизводимых в исследованиях разных авторов, до настоящего времени остается существенной проблемой даже для случая самодиффузии в технически чистых металлах. Например, результаты диффузионных экспериментов показывают разброс значений энергии активации зернограничной самодиффузии в  $\alpha$ -титане от 57 до 187 кДж/моль [4–8]. Эти различия, кроме влияния методов получения материалов, прежде всего, связывают с трудно контролируемым воздействием на зернограничную самодиффузию примесей элементов, которые присутствуют даже в высокочистых металлах [5]. В связи с этим

отсутствуют экспериментальные данные о зернограничной диффузии в моноатомных системах, которые необходимы как основа для описания эффектов примесей в зернограничной самодиффузии.

Для моноатомных металлов применимо молекулярно-динамическое моделирование нанокристаллического состояния, имитирующее процесс межзеренной диффузии в поликристалле со средним размером зерен порядка 10 нм. Методом молекулярно-динамического моделирования была изучена самодиффузия в ряде нанокристаллических ГЦК-металлов [8–10] (см. также ссылки в этих работах). Однако при количественном сопоставлении результатов моделирования с параметрами зернограничной диффузии, установленными по данным реальных экспериментов, необходимо отметить две основные проблемы. Во-первых, в нанокристаллическом металле при среднем размере зерен около 10 нм значительный вклад в межзеренную диффузию дают тройные стыки границ зерен [8, 9], который необходимо исключать для получения характеристик границ зерен, поскольку реальные диффузионные эксперименты проводятся на образцах со значительно большим размером зерен, в которых влияние тройных стыков на диффузию пренебрежимо мало. При этом интерпретация эффективных диффузионных характеристик межзеренных областей в моделируемом нанокристаллическом металле как характеристик границ зерен при сопоставлении с экспериментальными данными вносит неконтролируемую ошибку. Во-вторых, экспериментальные методы, такие как радиоизотопный метод, определяют изменения концентраций радиоактивных изотопов только на расстояниях  $\sim 10$  мкм, значительно превышающих расстояния  $\sim 0.1$  нм, смещения на которые учитываются при обработке результатов молекулярно-динамического моделирования для установления параметров зернограничной диффузии. При этом результаты моделирования могут дать заниженные значения энергии активации благодаря меньшим энергетическим барьерам, которые в среднем преодолевает атом для смещения на расстояния порядка ближайшего межатомного расстояния, в сравнении с энергетическими барьерами, которые контролируют энергию активации диффузионных смещений атомов на расстояния, превышающие эффективную диффузионную ширину границ зерен  $\approx 0.5$  нм [9]. Известную проблему сопоставления результатов молекулярно-динамического моделирования и реальных экспериментов также составляет недостаточно корректное описание характеристик веществ с помощью полуэмпирических потенциалов межатомных взаимодействий. К настоящему времени большинство исследований методом молекулярно-динамического моделирования металлов проводилось в рамках метода погруженного атома, который показал хорошую достоверность результатов моделирования ГЦК-метал-

лов в сравнении с ГПУ- и ОЦК-металлами. Это объясняет одну из причин отсутствия до настоящего времени опубликованных работ по результатам моделирования диффузии в нанокристаллических ГПУ-и ОЦК-металлах и только отдельные попытки изучения зернограничной диффузии методом молекулярно-динамического моделирования в сплавах на основе ОЦК-решетки [11].

Важность титана в технологических приложениях [12] делает его привлекательным объектом исследования для развития теоретических подходов к описанию и прогнозу свойств материалов. В настоящей работе исследован процесс диффузии в нанокристаллическом ГПУ- и ОЦК-титане методом молекулярно-динамического моделирования с использованием недавно полученных потенциалов межатомных взаимодействий [13], построенных в рамках модифицированного метода погруженного атома. Модификация учитывает угловые зависимости во взаимодействии между атомами в отличие от центрально-симметричного приближения в методе погруженного атома [13]. Используемые потенциалы воспроизводят постоянные решетки, энергию образования вакансии, модули упругости, различия в энергиях ряда кристаллических решеток и температуры мартенситных переходов титана как функции давления в хорошем согласии с результатами расчетов «из первых принципов» методом функционала плотности и имеющимися экспериментальными данными [13]. Для преодоления отмеченных выше проблем сопоставления рассчитанных и установленных экспериментально параметров зернограничной диффузии в работе используется разработанный нами подход к обработке результатов молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического состояния, который позволяет выделять вклады границ зерен и тройных стыков в диффузию по межзеренной области и включает исследование сходимости величины энергии активации при увеличении нижнего края диффузионных смещений, учитываемых для расчета параметров диффузии [9]. На основе сопоставления результатов расчетов с известными данными диффузионных экспериментов проводится анализ физической природы влияния примесей на характеристики зернограничной самодиффузии в титане различной чистоты.

## 2. Моделирование нанокристаллического титана

Используя известную методику, основанную на построении Вороного, модельные образцы нанокристаллического титана генерировались посредством заполнения объема расчетной ячейки, обладающей периодическими граничными условиями, нанокристаллами, выращенными до соприкосновения на гранях полиэдров Вороного из зародышей с локализацией в центрах полиэдров и обладающих случайной кристаллографической ориентацией [14]. Центры полиэдров образовывали

ОЦК-решетку с постоянной решетки, равной половине периода трансляции расчетной ячейки, имеющей форму куба (данная решетка не связана с ОЦК-упаковкой атомов). В результате построенный нанокристаллический образец представлял собой набор из 16 зерен одинаковой формы и размеров, заполняющих все пространство благодаря наложению периодических граничных условий в трех ортогональных направлениях. На рис. 1, *а* показана грань нанокристаллического модельного образца ГПУ-титана. Выбор одинаковых размеров и форм зерен обеспечил устойчивость зерен к росту за время последующего молекулярно-динамического моделирования, необходимого для установления параметров зернограничной самодиффузии. Для получения нанокристаллических образцов, содержащих только высокоугловые границы зерен, нами была модифицирована методика, предложенная в работе [14]. При генерации зародышей нанокристаллитов накладывалось условие на угол разориентации соседних зерен, который должен был превышать  $15^\circ$ . Это условие достигалось вычислением углов разориентации в каждой паре соседних зерен из определения пространственной ориентации двух кристаллографических направлений в рассматриваемых зернах. Если встречался угол менее  $15^\circ$ , одно из зерен в паре перестраивалось с помощью задания новой случайной кристаллографической ориентации зародыша. Итерационное повторение данной процедуры от одного до пяти раз было достаточно для получения нанокристаллических образцов без малоугловых границ зерен. Описанная методика генерации образцов апробирована авторами ранее при изучении зернограничной самодиффузии в нанокристаллической меди методом молекулярной динамики и позволила получить хорошее согласие с результатами экспериментов по диффузии вдоль высокоугловых границ зерен в высокочистой меди [8, 9].

В настоящей работе были построены 18 модельных образцов  $\alpha$ -титана и 9 образцов  $\beta$ -титана. Количество образцов определялось необходимостью получения выборки данных моделирования, достаточных для вычисления характеристик диффузии с высокой точностью. При этом для  $\alpha$ -титана потребовалась большая выборка из-за моделирования при относительно низких температурах, где возможности молекулярной динамики в получении представительного набора диффузионных смещений атомов ограничены временем моделирования на современных компьютерах. Средний размер зерен в образцах описывался диаметром сферы  $D$ , объем которой равен среднему объему зерен. Образцы  $\alpha$ -титана с числом атомов от 50 000 до 440 000 содержали зерна с размерами  $D$  от 4.9 до 9.8 нм. Образцы  $\beta$ -титана с числом атомов от 72 000 до 240 000 содержали зерна с размерами  $D$  от 5.4 до 8.1 нм. После построения проводилась релаксация образцов к минимуму энтальпии при нулевом давлении и постоянной температуре в течении 10 пс. При этом для  $\alpha$ -титана устанавливалась температура 500 К в области термодинамического равновесия ГПУ-фазы, а для  $\beta$ -титана — 1500 К в области ОЦК-фазы. Для решения системы уравнений движения атомов использовался алгоритм Верлета в скоростной форме [15] с шагом 1 фс в сочетании с методами Нозе-Хувера [16] и Берендсена [17], реализующими состояние системы при постоянных температуре и давлении соответственно.

Молекулярно-динамический эксперимент на образцах  $\alpha$ -титана проводился при температурах 800, 900, 1000, 1100 и 1200 К. Отметим, что температура полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  равна 1250 К согласно используемым потенциалам для титана [13]. Образцы  $\beta$ -титана моделировали при температурах 1300, 1400, 1500 и 1600 К. Нижняя температура в случае  $\alpha$ -титана определялась ограниченностью метода молекулярно-

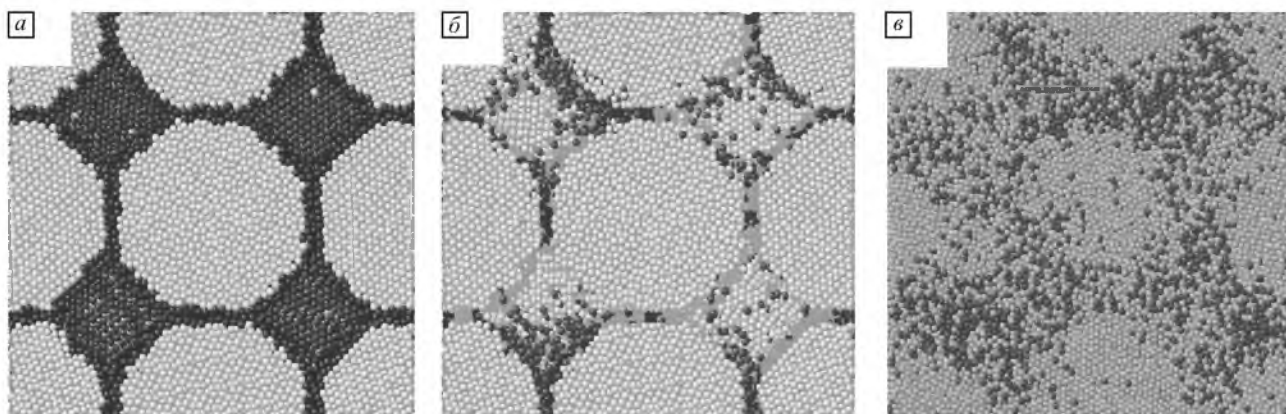


Рис. 1. Грань модельного образца нанокристаллического титана. Исходное состояние образца нанокристаллического ГПУ-титана, в котором темным цветом выделены атомы в межзеренной области (*а*). Состояние образцов ГПУ- и ОЦК-титана после молекулярно-динамического моделирования при 1200 (*б*) и 1600 К (*в*) соответственно (темным цветом выделены атомы, сместившиеся на расстояние более 0.44 нм, атомы в межзеренных областях с меньшими смещениями не показаны)

динамического моделирования, а в случае  $\beta$ -титана максимальная температура ограничивалась развитием в образцах объемной самодиффузии, которая не позволяла установить вклад границ зерен в сумму квадратов диффузионных смещений атомов во всем образце за время модельного эксперимента. Перед проведением каждого модельного эксперимента температура исходного образца менялась до требуемой температуры в результате моделирования при постоянной температуре и нулевом давлении в течение 5 пс и последующем моделировании при постоянном объеме и постоянной энергии (NVE микроканонический ансамбль) в течение 15 пс. Далее проводился эксперимент методом молекулярно-динамического моделирования при отсутствии внешнего воздействия на систему (NVE-ансамбль) в течение 320 пс с записью текущих координат атомов с интервалом 1 пс. Зависимость суммы квадратов диффузионных смещений атомов от времени усреднялась по 20 наборам данных с различными стартовыми временами начальных положений атомов, отстоящих на 1 пс. В качестве диффузионных смещений атомов принимались только смещения на расстояния  $l_{\min}$  более 1.5 ближайшего межатомного расстояния в равновесной идеальной решетке ( $l_{\min} = 0.44$  нм для Ti). Как было показано на примере нанокристаллической меди [8], при таком выборе рассчитываемые параметры зернограничной самодиффузии не меняются с увеличением  $l_{\min}$  и сопоставимы с данными реальных диффузионных экспериментов [9].

На рис. 1 показана грань модельных нанокристаллических образцов титана со средним размером зерен 4.4 нм перед началом и после молекулярно-динамических экспериментов с выделением атомов, сместившихся на расстояния более  $l_{\min} = 0.44$  нм. Как видно из рис. 1, диффузионные смещения атомов на эти расстояния происходили преимущественно в межзеренной области.

### 3. Результаты моделирования и обсуждение

Для расчета диффузионных характеристик границ зерен в нанокристаллическом титане были получены

зависимости суммы квадратов диффузионных смещений атомов  $\Delta Z$  в модельных образцах от времени моделирования  $t$  для всех рассмотренных температур. Примеры полученных зависимостей для нанокристаллических образцов  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана с различными средними размерами зерен приведены на рис. 2, откуда видно, что зависимости  $\Delta Z(t)$  имеют линейное поведение для времени моделирования от 150 до 300 пс, что указывает на стационарность процесса диффузии, достаточную для нахождения углов наклона  $\Delta Z/t$ , рассчитанных методом наименьших квадратов в этом временном интервале.

Рассчитанные углы наклона  $\Delta Z/t$  позволяют определить введенные в работе [8] характеристики диффузии: по границам зерен  $\zeta_{gb}$  — удельную сумму квадратов смещений атомов за единицу времени по границе зерна, отнесенную к единице площади границ зерен, и по тройным стыкам  $\zeta_{ij}$  — удельную сумму квадратов смещений атомов за единицу времени по тройным стыкам, отнесенную к единице длины тройного стыка, из соотношения [8]

$$\Delta Z/t \frac{\langle L \rangle^2}{V} = 2\zeta_{gb} \langle L \rangle + \lambda(\zeta_{ij} - 2\gamma_{ij}/\gamma_{gb} \zeta_{gb}), \quad (1)$$

где  $\langle L \rangle$  — средний размер зерен, определяемый методом секущих;  $V$  — объем нанокристаллического образца (расчетной ячейки);  $\gamma_{gb}$  и  $\gamma_{ij}$  — средние удельные энергии границ зерен и тройных стыков соответственно;  $\lambda$  — безразмерный параметр, связанный с формой зерен. В случае рассмотренной в работе ОЦК-упаковки зерен традиционно используемый и введенный выше параметр размера зерен  $D$  выражается через  $\langle L \rangle$  формулой  $D = 1.63 \langle L \rangle$ . Согласно выражению (1) диффузионная характеристика  $\zeta_{gb}$  рассчитывается методом наименьших квадратов как  $1/2$  от тангенса угла наклона зависимости  $(\Delta Z/t)(\langle L \rangle^2/V)$  от  $\langle L \rangle$ , при этом  $\zeta_{ij}$  определяется из точки пересечения этой зависимости с осью ординат.

Энергии границ зерен  $\gamma_{gb}$  и тройных стыков  $\gamma_{ij}$  (удельные избытки энергии Гиббса) для  $\alpha$ -титана рассчитаны по методу [18] с использованием избыточных

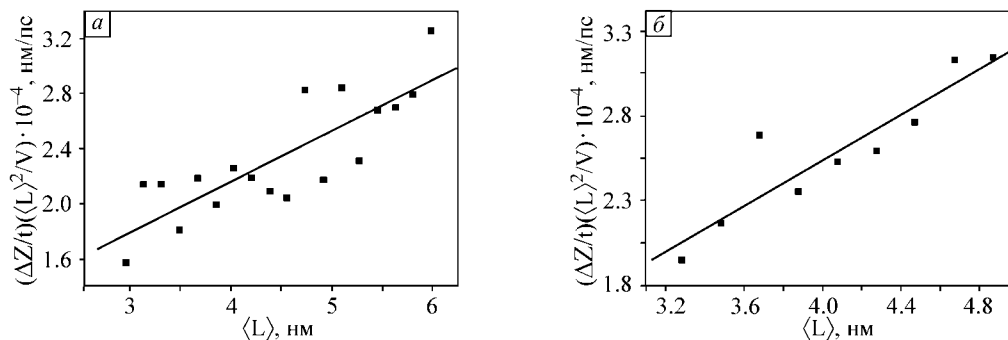


Рис. 2. Рассчитанные зависимости величины  $(\Delta Z/t)(\langle L \rangle^2/V)$  от  $\langle L \rangle$  для  $\alpha$ -титана при 1200 К (а) и  $\beta$ -титана при 1500 К (б)

энтальпий в описанной выше серии нанокристаллических образцов с различными средними размерами зерен  $D$ . Эффективная термодинамическая толщина границы зерна, определяемая из отношения средних энергий границ зерен и тройных стыков как диаметр тройного стыка по формуле [18]

$$\delta = \frac{4 \gamma_{ij}}{3 \gamma_{gb}}, \quad (2)$$

равна для  $\alpha$ -титана  $0.46 \pm 0.06$  нм, что близко к часто принимаемому на практике эмпирическому значению 0.5 нм. Для ОЦК-титана данные энергии авторами не рассчитывались, поскольку можно ожидать большого вклада энтропийного слагаемого в энергию Гиббса при температурах термодинамической устойчивости  $\beta$ -фазы и приближение энтальпии для определения энергии границ зерен и тройных стыков в этом случае не оправдано.

Основой для обработки результатов реальных диффузионных экспериментов является модель Фишера диффузии по границам зерен. В этом случае зернограничная диффузия характеризуется коэффициентом диффузии  $D_{gb}$ , который является параметром модели границ зерен как пластины однородной фазы с эффективной толщиной  $\delta$  [9]. С параметрами  $D_{gb}$  и  $\delta$  величина  $\zeta_{gb}$ , рассчитываемая из молекулярно-динамического моделирования, связана соотношением [9]

$$(D_{gb} - D_V)\delta = (\Omega/6)\zeta_{gb}, \quad (3)$$

где  $D_V$  — коэффициент диффузии в объеме зерен;  $\Omega$  — атомный объем. Данная формула выводится из соотношения Эйнштейна, выражающего зависимость величины среднеквадратичных смещений атомов от времени в границах зерен через эффективный коэффициент  $D_{gb}$  [8]. Аналогично, диффузия по тройным стыкам может быть описана эффективным коэффициентом диффузии  $D_{ij}$ , если рассмотреть тройной стык как цилиндр однородной фазы радиуса  $R$ . В этом случае выполняется соотношение [9]

$$(D_{ij} - D_V)R^2 = (\Omega/6\pi)\zeta_{ij}. \quad (4)$$

Далее в работе рассматриваются только случаи, в которых диффузия в объеме зерен мала в сравнении с диффузией по межзеренной области, поэтому коэффициент диффузии  $D_V$  в формулах (3) и (4) положен равным нулю. Данное рассмотрение справедливо, например, для диффузии в нанокристаллическом материале при низких гомологических температурах и для компьютерного моделирования процесса диффузии в нанокристаллических металлах для интервалов времени, в течение которых концентрация вакансий в объеме зерен остается пренебрежимо малой и диффузия по вакансионному механизму не успевает развиваться. В этом случае выражения (3) и (4) позволяют сопоставлять диффузионные характеристики, полученные в модельном подходе ( $D_{gb}$  и  $D_{ij}$ ) и без такового ( $\zeta_{gb}$  и  $\zeta_{ij}$ ). Из этих соотношений также видно, что произведения  $D_{gb}\delta$

и  $D_{ij}R^2$  имеют физический смысл, не зависящий от модельных представлений о структуре границ зерен и тройных стыков, и с точностью до множителей являются скоростями увеличения избытков суммы квадратов диффузионных смещений атомов по отношению к кристаллическому состоянию. Здесь интересно отметить, что из анализа по модели Фишера результатов диффузионных экспериментов, в которых реализуется режим Харрисона в зернограничной диффузии, удается определить только произведение  $D_{gb}\delta$ . В этом случае приближение модели Фишера требуется только на промежуточном этапе обработки результатов диффузионных экспериментов, итоговая характеристика диффузии  $D_{gb}\delta$  уже не зависит от выбора модели, поскольку с точностью до множителя совпадает с характеристикой  $\zeta_{gb}$ , свободной этого приближения. Здесь следует подчеркнуть, что в интерпретацию должна входить именно величина  $\zeta_{gb}$ , полученная в условиях отсутствия объемной диффузии, поскольку коэффициент объемной диффузии входит в выражение (3).

Для определения энергии активации самодиффузии и количественного сопоставления результатов моделирования с данными диффузионных экспериментов нами рассчитаны параметры зависимости Аррениуса  $D_{gb}\delta = P_{gb} \exp(-E_{gb}/(k_B T))$  для границ зерен и  $D_{ij}R^2/\delta = P_{ij} \exp(-E_{ij}/(k_B T))$  для тройных стыков. На рис. 3 показаны результаты линейной интерполяции логарифмов этих зависимостей методом наименьших квадратов. Рассчитанное значение энергии активации самодиффузии по тройным стыкам  $E_{ij} = 66 \pm 7$  кДж/моль меньше соответствующего значения для границ зерен  $E_{gb} = 82 \pm 6$  кДж/моль, что отражает большую разупорядоченность области тройных стыков в сравнении с областью границ зерен.

Рассчитанные энергии активации зернограничной диффузии  $E_{gb}$  и предэкспоненциальные множители  $P_{gb}$  представлены в табл. 1 в сопоставлении с известными экспериментальными значениями этих величин. Как видно из табл. 1 рассчитанные значения параметров зернограничной диффузии в ГПУ-титане находятся внутри интервала соответствующих значений, полученных из диффузионных экспериментов. При этом наибольшая величина энергии активации  $E_{gb} = 187$  кДж/моль, значительно превосходящая теоретическое значение, наблюдается для эксперимента с наиболее чистым титаном [5] из всех экспериментальных данных, представленных в таблице. Для сопоставления отметим, что в высококачистой меди энергия активации зернограничной самодиффузии понижается с уменьшением концентрации остаточных примесей, достигая значения 0.75 эВ/атом при чистоте 99.9998 % [19] в хорошем согласии со значением 0.73 эВ/атом, полученным из результатов молекулярно-динамического моделирования нанокристаллической меди чистотой 100 % [9].

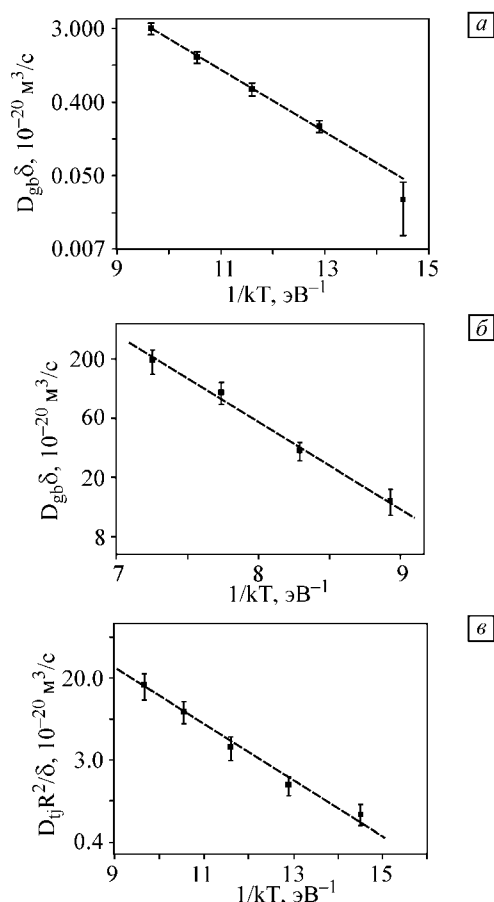


Рис. 3. Зависимости  $\ln(D_{gb}\delta)$  и  $\ln(D_{ij}R^2/\delta)$  от  $1/kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, для границ зерен в  $\alpha$ - (а) и  $\beta$ -титане (б), а также для границ тройных стыков в  $\alpha$ -титане (в)

Такое понижение энергии активации зернограничной самодиффузии наблюдается также в ряде других металлов [20]. Особое поведение титана можно объяснить более высокой энергией связи с атомами легких элементов кислородом, углеродом и азотом, которые являются основными остаточными примесями при получении высокочистого титана. Так, титан чистоты 5N содержит

0.025 % O, 0.005 % C, 0.003 % N, на несколько порядков превосходящие концентрации других элементов [21]. При этом высокие энергии связи с атомами легких элементов до настоящего времени не позволили получить титан более высокой чистоты. В то же время наблюдается сегрегация этих элементов на границах зерен титана, как было установлено в экспериментах с использованием атомно-зондовой томографии на примере технического чистого титана марки Grade 4 [22]. В этом случае повышение энергии активации самодиффузии объясняется эмпирически установленной связью с увеличением энергии связи в материале [23], которая реализуется в границах зерен при отсутствии примесей, понижающих энергию связи. Повышая энергию активации  $E_{gb}$ , остаточные примеси оказывают тормозящее влияние на протекание процессов, контролируемых зернограничной самодиффузией, включая термическую устойчивость к росту зерен при собирательной рекристаллизации.

Рассчитанная энергия активации зернограничной самодиффузии в ОЦК-титане, как видно из табл. 1, существенно превышает таковую в ГПУ-титане и хорошо согласуется со значением, установленным из диффузионных экспериментов в  $\beta$ -титане. Здесь следует отметить, что это согласие с результатом одной экспериментальной работы может быть случайным, поскольку до настоящего времени существует проблема в экспериментальном определении параметров самодиффузии в решетке  $\beta$ -титана, установленные энергии активации которой меняются от 131 до 328 кДж/моль (см. ссылки в [6]). В этом случае рассчитанные параметры зернограничной самодиффузии с использованием хорошо обоснованных потенциалов межатомных взаимодействий составляют основу количественного описания самодиффузии в титане.

#### 4. Заключение

Из результатов молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического титана с использованием потенциалов межатомных взаимодействий, хоро-

Таблица 1

Рассчитанные параметры зернограничной диффузии в  $\alpha$  и  $\beta$  титане в сравнении с экспериментальными данными других авторов

	$\alpha$ -титан						$\beta$ -титан	
	Расчет	Поликристаллический			Субмикроструктурный		Расчет	[6]
		[4, 5]	[6, 8]	[8]	Неотожженный [8]	Отожженный [8]		
Энергия активации зернограничной диффузии $E_{gb}$ , кДж/моль	$82 \pm 6$	187	97	99	57	98	$140 \pm 20$	135
Предэкспоненциальный множитель $P_{gb}$ , м <sup>3</sup> /с	$(1.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-16}$	$4.5 \cdot 10^{-12}$	—	$9.0 \cdot 10^{-14}$	$4.4 \cdot 10^{-17}$	$4.1 \cdot 10^{-14}$	$(6^{+20}_{-4}) \cdot 10^{-14}$	—

по воспроизводящих основные характеристики решеток и температуры реализации фаз титана, установлены параметры зернограницной самодиффузии в ГПУ- и ОЦК-фазах титана. Энергия активации самодиффузии по тройным стыкам в ГПУ-титане меньше таковой по границам зерен, что соответствует более быстрой диффузии по тройным стыкам. Рассчитанные значения энергии активации зернограницной самодиффузии в ГПУ-титане значительно ниже таковых, установленных из диффузионных экспериментов в высокочистом  $\alpha$ -титане, что указывает на повышение энергии активации зернограницной самодиффузии под влиянием сегрегации остаточных примесей, обладающих высокой энергией связи с металлом. Установленные энергии активации для границ зерен общего типа в ОЦК-титане существенно превышают таковые в ГПУ-титане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по контрактам №№ 2.2437.2011 и 14.A18.21.0078.

## Литература

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. Зернограницная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 228 с.
2. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 229 с.
3. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Деформируемое твердое тело как нелинейная иерархически организованная система // Физ. мезомех. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 7–26.
4. Herzig Chr, Wilger T., Przeorski T., Hisker F., Divinski S. Titanium tracer diffusion in grain boundaries of  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ 2-Ti3Al, and  $\gamma$ -TiAl and in  $\alpha$ 2/ $\gamma$  interphase boundaries // Intermetallics. – 2001. – No. 9. – P. 431–442.
5. Herzig C., Mishin Y., Divinski S. Bulk and interface boundary diffusion in group in hexagonal close-packed metals and alloys // Metall. Mater. Trans. A. – 2002. – V. 33. – P. 2069–2078.
6. Panigrahi B.B., Godkhindi M.M., Das K. et al. Sintering kinetics of micrometric titanium powder // Mat. Sci. Eng. A. – 2005. – No. 396. – P. 255–262.
7. Dudarev E.F., Pochivalova G.P., Kolobov Yu.R. et al. True grain-boundary slipping in coarse- and ultrafine-grained titanium // Russ. Phys. J. – 2004. – V. 47. – No. 6. – P. 617–625.
8. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П. Исследования и компьютерное моделирование процесса межзеренной диффузии в субмикро- и нанокристаллических металлах // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 47–60.
9. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Y.R. Self-diffusion parameters of grain boundaries and triple junctions in nanocrystalline materials // Defect Diffus. Forum. – 2011. – V. 309–310. – P. 45–50.
10. Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С. Расчеты диффузионных свойств межзеренных границ в нанокристаллической меди // Физ. мезомех. – 2007. – Т. 10. – № 4. – С. 53–57.
11. Крыжевич Д.С., Зольников К.П., Псахье С.Г. Расчеты диффузионных свойств межзеренных границ в сплаве на основе ванадия // Изв. вузов. Физика. – 2011. – № 11/3. – С. 30–33.
12. Lutjering G., Williams J.C. Titanium. – Berlin: Springer, 2007. – 448 p.
13. Hennig R.G., Lenosky T.J., Trinkle D.R. et al. Classical potential describes martensitic phase transformations between the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\omega$  titanium phases // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – No. 5. – P. 054121(10).
14. Caro A., Swygenhoven H. Grain boundary and triple junction enthalpies in nanocrystalline metals // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 630. – P. 34101–134105.
15. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
16. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31. – P. 1695–1697.
17. Berendsen H.J., Postma J.P.M., Gunsteren W.F.V. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 3684–3690.
18. Липницкий А.Г. Энергия границ зерен и тройных стыков в нанокристаллических материалах // Материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 2–9.
19. Surholt T., Herzig C. Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity // Acta Mater. – 1997. – V. 45. – No. 9. – P. 3817–3823.
20. Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – No. 2. – P. 386–395.
21. [http://www.osaka-ti.co.jp/e/e\\_product/development/hightitan.html](http://www.osaka-ti.co.jp/e/e_product/development/hightitan.html).
22. Semenova I., Salimgareeva G., da Costa G. et al. Enhanced strength and ductility of ultrafine-grained Ti processed by severe plastic deformation // Adv. Eng. Mater. – 2010. – V. 12. – No. 8. – P. 803–807.
23. Gupta D. Diffusion Processes in Advanced Technological Materials. – New York: Springer, 2005. – 532 p.

Поступила в редакцию  
13.09.2012 г.

## Сведения об авторах

Липницкий Алексей Геннадьевич, д.ф.-м.н., зав. лаб. НИУ БелГУ, lipnitskii@bsu.edu.ru

Неласов Иван Викторович, к.ф.-м.н., нс НИУ БелГУ, nelasow@bsu.edu.ru

Колобов Юрий Романович, д.ф.-м.н., проф., руковод. НОИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» НИУ БелГУ, kolobov@bsu.edu.ru