МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО НАГРЕВА

М.В. Чепак-Гизбрехт^{1,2}, А.Г. Князева^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Российская Федерация ² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Российская Федерация

Зернограничная диффузия оказывает существенное влияние на физико-механические и химические свойства конструкционных материалов. Экспериментальные исследования показывают, что процессы переноса происходят интенсивнее в материалах с большей долей границ. У этих материалов снижается температура, необходимая для активации диффузии. Зернограничной диффузии уделяется большое внимание в таких областях, как материаловедение, физика и химия металлов, металловедение. Однако практически отсутствуют публикации, в которых были бы отражены исследования диффузии по границам зерен и фаз в неизотермических условиях. В настоящей работе предложена двумерная модель перераспределения легирующего элемента из аморфного покрытия в подложку. Подложка представлена в виде чередующихся зерен с тройными стыками. Стыки – области, примыкающие к границам зерен, заданы явно и имеют конечную толщину. Разные соотношения между размерами зерен и шириной границ позволяют говорить о диффузии в микро- и нанокристаллическом материале. Перераспределение легирующего элемента инициируется одним или несколькими тепловыми импульсами, связанными с действием электронного луча. При формулировке тепловой части задачи учитывается, что характерные масштабы тепловых и диффузионных процессов существенно различны. В диффузионной задаче принимается во внимание зависимость коэффициентов диффузии в объеме зерен и границах между ними от температуры. Задача решена численно. При варьировании параметров модели выявлено, что наибольшее влияние на распределение диффузанта оказывает отношение энергий активации в фазах. Импульсная обработка, по сравнению с обработкой при постоянном нагреве, приводит к замедлению диффузии вдоль границ зерен. Результаты, полученные при моделировании, качественно согласуются с данными, найденными в литературе.

Ключевые слова: диффузия, зернограничная диффузия, неизотермические условия, численное решение, распределение концентраций

MODELING OF GRAIN-BOUNDARY DIFFUSION UNDER NONSTATIONARY HEATING CONDITIONS

M.V. Chepak–Gizbrekht^{1,2} and A.G. Knyazeva^{1,2}

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation ² Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russian Federation

Grain boundary diffusion appreciably affects the physicomechanical and chemical properties of constructional materials. Experimental studies show that transfer processes run more intensively in materials with a larger area of internal boundaries. For these materials, the temperature required for diffusion activation is reduced. Much attention is paid to grain-boundary diffusion in such areas as materials science, physics and chemistry of metals, and metal science. However, there are practically no published works where the diffusion along the grain boundaries and phases under non-isothermal conditions has been studied. This work presents a two-dimensional model of alloying element redistribution from the amorphous coating into the substrate. The substrate is represented by alternating grains with a clear selection of the triple junction. The areas adjacent to the grain boundaries are clearly selected in the model and have a finite thickness. Different ratios between the grain sizes and the boundaries widths relate to diffusion in micro- and nanocrystalline materials. The redistribution of the alloying element is initiated by one or several thermal pulses associated with the action of the electron beam. It is taken into account when the heat part of the problem has been formulated that the typical scales of the heat and diffusion processes are essentially different. The diffusion problem takes into account the temperature dependence of the diffusion coefficients in the volume of grains and along the boundaries between them. The problem was solved numerically. Varying the parameters of the model, it was found by that the ratio of activation energies in the phases has the greatest influence on the diffusiont. Pulsed treatment compared to treatment with constant heating results in slower leads to a slow down of diffusion along the grain boundaries. The simulation results are qualitatively consistent with the data found in the literature.

Key words: diffusion, grain-boundary diffusion, non-isothermal conditions, numerical solution, concentration distribution

1. Введение

Диффузия по границам зерен в материалах со средним размером элементов структуры в интервале от 100 нм до 1 мкм определяет такие свойства, как реакционная способность, прочность, пластичность, проводимость и другие [1–4]. Изменение этих свойств в процессе обработки или эксплуатации конструкций, в значительной степени зависит от температуры. Так, при температуре выше 0,4 от температуры плавления в нанокристаллических материалах с гранецентрированной решеткой наблюдается значительное ускорение диффузии по границам зерен, в то время как в крупнокристаллических материалах подобное поведение соотносится с температурами, близкими к 0,6 от температуры плавления [5]. Неравновесное состояние границ зерен в материалах с микрокристаллической структурой также сказывается на макроскопических свойствах материалов [6–8]. Исследование зернограничной диффузии сопряжено с рядом трудностей, накладывающих ограничения на условия проведения экспериментов. К ним относятся: зависимость механизов переноса диффузанта от времени релаксации неравновесных границ [9, 10]; движение диффузанта совместно с дислокациями и дефектами [11]; наличие в одном материале разных типов межфазных границ (малоугловых, большеугловых, между зернами и их агломератами) [12] и стыков между ними [13]; связь диффузионных процессов с размером зерна [14]; влияние напряжений на массоперенос [15, 16]; образование устойчивых химических связей, идущее параллельно с диффузионным процессом [17–19].

Весомой проблемой является интерпретация данных, получаемых в ходе эксперимента. В литературе имеется множество фактов, свидетельствующих о том, что на диффузионную проводимость и другие важные свойства материалов с микрокристаллической и нанокристаллической структурой в значительной степени влияют не только температура и размерный фактор, но и энергия границ и дефектов. Тем не менее, экспериментальные данные для параметров диффузии по-прежнему оцениваются в рамках классического аналитического решения зернограничной диффузии, основанного на модели изолированной границы (модели Фишера) [20] или ее модификациях. С одной стороны, это говорит о простоте использования модели, а с другой, приводит к значительным трудностям при объяснении результатов вычислений [10, 21, 22]. В итоге тройное произведение, рассчитанное для нескольких границ, находящихся в одном и том же материале (речь идет о выражении s d D_b, где s — коэффициент сегрегации, d — толщина границы, D_b коэффициент зернограничной диффузии [1]), может отличаться на порядки, что авторы трактуют как влияние на результаты различных неучтенных факторов, например, наличия тройных стыков [23], присутствия остаточных примесей, образующих химические связи на границах [24]. Для идентификации диффузионных параметров, полученных в подобных экспериментальных исследованиях, предлагается применять численное решение задачи Фишера. Это позволяет определять данные без введения допущений и ограничений, накладываемых при аналитическом решении [25, 26]. Численное решение способствует уточнению результатов, однако формулировка модели изолированной границы имеет ограничения (граница представляется в виде полубесконечного изотропного слоя, заключенного в полубесконечный кристалл с совершенной структурой), которые существенно сужают область применимости модели Фишера для интерпретации зернограничной диффузии для материалов с микро- и наноструктурой. Формулировка модели с учетом параллельно расположенных границ (модели диффузионных трубок) также не может быть применена, поскольку в реальных материалах с микро- и наноструктурой размеры зерен некорректно считать полубесконечными: их границы пересекаются и вносят вклад в массоперенос. Таким образом, имеется потребность в фундаментальном теоретическом анализе факторов, влияющих на массоперенос именно в материалах с заданной структурой в диапазоне от нано- до микромасштаба, в связи с интенсивным развитием технологий, так или иначе использующих материалы такого рода.

Теоретические исследования в этой области идут в нескольких направлениях. С одной стороны, это молекулярно-динамическое моделирование, которое дает возможность симулировать движение отдельных атомов и молекул в представительном объеме материала путем задания его структуры на атомарном уровне [3, 13, 27–29]. В этом случае возможна оценка вклада различных механизмов диффузии в процесс переноса [1, 2, 11, 13]. С другой стороны, это моделирование процессов переноса в макроскопической системе с использованием математического аппарата неравновесной термодинамики, которое позволяет оценить взаимовлияние совместно проявляющихся эффектов [30, 31]. Значительная часть теоретических работ содержит модификации модели Фишера, учитывающие такие факторы, как сегрегация примесей на границах фаз [32, 33], неравновестность границ зерен [9, 34] и их миграция [35], наличие в материале тройных стыков [3, 36, 37] и приграничных слоев равновесного состава [38], присутствие дефектов и дислокаций [11, 12, 39, 40].

Для более детального анализа кинетики диффузионных процессов, проходящих в объеме и по границам зерен, необходимо рассмотрение двумерных задач диффузии [41–43]. Один из вариантов модели (структура кристаллов представляется в виде плотной упаковки шаров), применимой для оценки коэффициентов диффузии в наноразмерных материалах, предложен в работе [44]. Предполагается, что эта модель достоверно описывает диффузию при малых размерах зерен, больших временах диффузионного отжига и больших (более трех порядков) отношениях коэффициентов диффузии по границам и в объеме. Другой вариант (структура материала задается в явном виде как решетка или как прилегающие друг к другу многоугольники/многогранники) применяется для симуляции диффузии в представительном объеме кристаллического материала [13, 17, 45–49].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы изучить перераспределение легирующего элемента в материале с неоднородной структурой и диффузионными свойствами, зависящими от температуры и меняющимися в ходе процесса.

2. Постановка задачи

Рассмотрим задачу в постановке, аналогичной используемой в [43]. Пусть имеется образец (Рис. 1*a*), на поверхность которого равномерно нанесена пленка 1. Основной материал (подложка) 2 имеет конечный

размер в поперечном сечении. Предполагаем, что термообработка образца, например, потоком электронов, происходит в вакууме; нагрев осуществляется равномерно вдоль всей поверхности образца так, что градиентом температуры в нем допустимо пренебречь. Это согласуется с тем фактом, что в твердых материалах перенос тепла происходит на несколько порядков быстрее, чем перенос компонентов. Имеет место постоянный или импульсный режим обработки. Потерями тепла с боковых сторон пренебрегаем.

Полагаем, что покрытие из аморфного материала является источником активного компонента, который при нагреве диффундирует в основной материал, имеющий кристаллическую структуру. Будем рассматривать диффузию компонента в материале подложки, который состоит из двух фаз: граничной и объемной. Считаем, что коэффициенты диффузии в фазах зависят от температуры по закону Аррениуса. Вблизи поверхности с аморфной пленкой в структуре материала подложки можно выделить повторяющийся элемент (на рисунке 16 он ограничен штрихпунктирными линиями). Размеры области, занятой объемной фазой, вдоль осей x и y одинаковы и равны h. Тогда размер области с граничной фазой вдоль оси $Oy - \Delta$.



Рис. 1. Иллюстрации к постановке задач теплопроводности (а) и диффузии (б)

Математическая постановка задачи имеет вид:

$$\begin{pmatrix} c_1 \rho_1 h_1 + c_2 \rho_2 h_2 \end{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial t} = q_0 \cdot f(t),$$

$$\rho_2 \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho_2 D_j \frac{\partial C_j}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho_2 D_j \frac{\partial C_j}{\partial y} \right], \qquad D_j = D_{j0} \exp\left[-\frac{E_j}{RT} \right]$$

$$t = 0: \quad T_1 = T_2 = T_0, \qquad C_V = 0, \qquad C_B = 0,$$

$$x = 0: \quad C_V = C_0, \qquad C_B = C_0,$$

$$x \to \infty: \quad \frac{\partial C_V}{\partial x} = 0, \qquad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0,$$

$$y = 0, \qquad y = \Delta + h: \qquad \frac{\partial C_V}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial C_B}{\partial y} = 0.$$

На всех внутренних границах между фазами выполняются граничные условия четвертого рода:

$$D_V \frac{\partial C_V}{\partial n} = D_B \frac{\partial C_B}{\partial n}, \qquad C_V = C_B.$$

Здесь: t — время; T — температура; c — теплоемкость; ρ — плотность; h_1 — толщина пленки; h_2 — толщина подложки; q_0 — плотность мощности потока тепла вследствие электронно-лучевого воздействия; f(t) — функция, характеризующая режим теплового воздействия; C_j — концентрация (объемная доля) диффузанта; C_0 — концентрация диффузанта на границе с пленкой; D_j , D_{j0} , E_j — коэффициент диффузии, предэкспоненциальный множитель и энергия активации диффузии в объемной или граничной фазе; R — универсальная газовая постоянная; n — нормаль к соответствующей поверхности. При этом j=V в объеме зерен, j=B в граничной фазе.

Введем безразмерные переменные:

$$\theta = (T - T_0)/(T_* - T_0), \quad \tau = t/t_*, \quad X = x/\Delta, \quad Y = y/\Delta,$$

где

$$t_* = \Delta^2 / \left[D_{V0} \exp\left(-E_{AV} / RT_*\right) \right], \qquad T_* = T_0 + q_0 t_* / \left(c_1 \rho_1 h_1 + c_2 \rho_2 h_2\right).$$

После перехода к безразмерным переменным в выделенном структурном элементе размер области, занятой зернограничной фазой, вдоль оси OY всегда будет равен 1, а вдоль оси OX - 4; размер объемной фазы вдоль осей OX и OY одинаков и равен H. С учетом вышесказанного математическая постановка задачи принимает вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = f(\tau),$$

$$\frac{\partial C_{j}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D'_{j} \frac{\partial C_{j}}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[D'_{j} \frac{\partial C_{j}}{\partial Y} \right], \qquad j = V, B, \qquad D'_{V} = \exp \left[\beta \frac{\theta - 1}{\theta + \sigma} \right], \qquad D'_{B} = \delta \exp \left[\beta \epsilon \frac{\theta - 1}{\theta + \sigma} \right]$$

$$\tau = 0: \qquad \theta = 0, \qquad C_{V} = 0, \qquad C_{B} = 0,$$

$$X = 0: \qquad C_{V} = C_{0}, \qquad C_{B} = C_{0},$$

$$X \to \infty: \qquad \frac{\partial C_{V}}{\partial X} = 0, \qquad \frac{\partial C_{B}}{\partial X} = 0,$$

$$Y = 0, \qquad Y = 1 + H: \qquad \frac{\partial C_{V}}{\partial Y} = 0, \qquad \frac{\partial C_{B}}{\partial Y} = 0.$$

На всех внутренних границах между фазами выполняются условия:

$$D'_{V} \frac{\partial C_{V}}{\partial n} = D'_{B} \frac{\partial C_{B}}{\partial n}, \qquad C_{V} = C_{B}$$

Здесь: θ — безразмерная температура; D'_{V} и D'_{B} — безразмерные коэффициенты диффузии в объемной и граничной фазах. В задаче имеем следующие безразмерные параметры:

$$H = \frac{h}{\Delta}, \qquad \sigma = \frac{T_0}{T_* - T_0}, \qquad \beta = \frac{E_V}{RT_*}, \qquad \varepsilon = \frac{E_B}{E_V}, \qquad \delta = \frac{D_{B0} \exp\left(-E_B/RT_*\right)}{D_{V0} \exp\left(-E_V/RT_*\right)}.$$

3. Результаты

Задача решена численно. Для решения ее двумерной диффузионной части применен метод покоординатной прогонки. При аппроксимации дифференциальных уравнений конечными разностями использована неявная разностная схема. Величина безразмерных параметров оценивалась для диффузии меди в никеле в объемной и граничной фазах на основе данных, опубликованных в [48, 49]: $C_0 = 0,1$; $\sigma = 0,803$; H = 10; $\delta = 2068$; $\beta = 27,925$; $\varepsilon = 0,33$; $f(\tau) = \tau$. Расчетная область имела размеры X = [0,3H+4], Y = [0,1+H]. В таблице 1 представлены зависимости от температуры безразмерных коэффициентов диффузии в объемной и граничной фазах.

Оценки показывают, что при выбранных параметрах D'_{B} может превышать коэффициент диффузии в объемной фазе более чем на три порядка. Экспоненциальный рост коэффициента диффузии в объемной фазе начинается при температуре примерно 0,7, в то время как рост коэффициента диффузии в граничной фазе соотносится с температурой примерно 0,3, что было учтено далее при интерпретации результатов.

Таблица 1. Безразмерные коэффициенты диффузии в объемной (D'_{V}) и граничной (D'_{B}) фазах при различных значениях безразмерной температуры θ

θ	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
D_V'	2,011.10-8	8,939·10 ⁻⁷	2,219.10-5	3,486·10 ⁻⁴	3,796·10 ⁻³	0,031	0,194	1,000
$D'_{\scriptscriptstyle B}$	5,966	20,868	60,230	149,461	328,641	654,968	$1,204 \cdot 10^3$	$2068 \cdot 10^{3}$

3.1. Влияние режима обработки на профиль концентрации

Обработка материала может осуществляться в постоянном или импульсном режиме. Полагаем, что в течение импульса температура растет линейно, а после его окончания образец мгновенно остывает, и температура возвращается к исходному значению. При низкой температуре (в периоды пауз между импульсами) диффузия протекает много медленнее, чем при нагреве, поэтому диффузией в паузах допустимо пренебречь с целью оптимизации расчетов. Функцию $f(\tau)$ принимаем в виде:

$$f(\tau) = \tau + \tau_{imp} \cdot (1-k), \qquad k = 1, 2, ..., n.$$

Здесь: τ_{imp} — безразмерное время действия одного импульса; k — номер импульса; n — число импульсов.

На рисунке 2 представлены распределения концентрации диффузанта в зависимости от вида обработки (продолжительности импульсов и их числа) для нескольких последовательных моментов времени. Градиент цвета соответствует градиенту концентрации диффузанта в материале. Из рисунка видно, что, в сравнении с постоянным воздействием (Рис. 2*a*), импульсная обработка (Рис. 2*6*, *в*) приводит к замедлению массопереноса вдоль границ зерен. Чем короче время действия импульса, тем медленнее происходит массоперенос. Уменьшение длительности импульса с 0,99 до 0,9 приводит к увеличению (почти в 4 раза) количества импульсов, необходимых для осуществления диффузии на аналогичное расстояние.



Рис. 2. Профили концентрации диффузанта в плоскости ОХУ при различных значениях параметров: (a) – $\tau = 0,3$, k = 1 (профиль *l*), $\tau = 0,6$, k = 1 (2), $\tau = 0,7$, k = 1 (3), $\tau = 0,9$, k = 1 (4), $\tau = 1$, k = 1 (5), $\tau = 1,02$, k = 1 (6); (6) – $\tau = 0,99$, k = 1 (профиль *l*), $\tau = 1,98$, k = 2 (2), $\tau = 2,97$, k = 3 (3), $\tau = 3,3$, k = 4 (4), $\tau = 3,63$, k = 4 (5), $\tau = 3,96$, k = 4 (6); (6) – $\tau = 4,5$, k = 5 (профиль *l*), $\tau = 9,0$, k = 10 (2), $\tau = 10,8$, k = 12 (3), $\tau = 11,7$, k = 13 (4), $\tau = 12,6$, k = 14 (5), $\tau = 13,5$, k = 15 (6)

Рисунок 3 содержит распределения концентрации диффузанта вдоль координаты X при Y = 0 в последовательные моменты времени для разных режимов обработки. По характеру кривых можно заключить, что с течением времени наблюдается локальное накопление концентрации диффузанта в граничной фазе, а затем — его отток из зоны локализации и расределение по граничной фазе. В результате в данной области концентрация диффузанта снижается. Описанное перераспределение свидетельствует о том, что процессы переноса диффузанта внутри фаз являются конкурирующими.

На рисунке 4 приведены зависимости концентрации от времени в точках с разными координатами. Из рисунка видно, что с течением времени сначала идет накопление диффузанта, а затем его концентрация



Puc. 3. Распределение концентрации по координате X при Y = 0 в последовательные моменты времени: (*a*) – $\tau = 0,3$, k = 1 (профиль *I*), $\tau = 0,6$, k = 1 (2), $\tau = 0,7$, k = 1 (3), $\tau = 0,9$, k = 1 (4), $\tau = 1$, k = 1 (5), $\tau = 1,02$, k = 1 (6); (*b*) – $\tau = 0,99$, k = 1 (профиль *I*), $\tau = 1,98$, k = 2 (2), $\tau = 2,97$, k = 3 (3), $\tau = 3,3$, k = 4 (4), $\tau = 3,63$, k = 4 (5), $\tau = 3,96$, k = 4 (6); (*b*) – $\tau = 4,5$, k = 5 (профиль *I*), $\tau = 9,0$, k = 10 (2), $\tau = 10,8$, k = 12 (3), $\tau = 11,7$, k = 13 (4), $\tau = 12,6$, k = 14 (5), $\tau = 13,5$, k = 15 (6)

снижается. Замедление роста концентрации приходится на область стыка граничной и объемной фаз (см. кривую *1*, Рис. 4a, δ) и связано с изменением направления потока диффузанта (увеличением оттока диффузанта в объемную фазу в сравнении с движением компонента по граничной фазе). Зависимость концентрации от времени в разных точках имеет подобную тенденцию (кривые *1–3*, Рис. 4). Следовательно, результаты моделирования для области конечных размеров (фактически, для трех зерен) допустимо обобщить на случай, когда число зерен в материале значительно больше трех.



Рис. 4. Зависимость от времени концентрации в точке с координатами X = 5, Y = 1 (кривая *1*); X = 11, Y = 1 (2); X = 10, Y = 10 (3) при разных режимах импульсной обработки

3.2. Влияние параметров модели на распределение концентрации

На рисунке 5 представлены профили концентрации в последовательные моменты времени в случае, когда параметр $\varepsilon = E_B/E_V$ уменьшается в два раза. Из сравнения рисунков 2*a* и 5 следует, что это уменьшение приводит к существенному ускорению диффузии легирующего элемента вдоль границ зерен.

При варьировании параметров модели выявлено:



Рис. 5. Профили концентрации диффузанта в плоскости ОХУ при $\varepsilon = 0,165$, $\tau_{imp} = 1,02$ и n = 1 в последовательные моменты времени: $\tau = 0,3$, k = 1 (профиль *l*), $\tau = 0,6$, k = 1 (2), $\tau = 0,7$, k = 1 (3), $\tau = 0,9$, k = 1 (4), $\tau = 1$, k = 1 (5), $\tau = 1,02$, k = 1 (6)

- снижение энергии активации (уменьшение значений параметров β и ε) ускоряет диффузию в объеме и по границам;

 – уменьшение отношения коэффициента диффузии в граничной фазе к коэффициенту диффузии в объемной фазе с течением времени и увеличение нагрева (уменьшение параметра δ) приводят к замедлению диффузии;

- уменьшение параметра σ вызывает замедление диффузии на начальном этапе, однако с течением времени при нагреве это влияние ослабевает;

- чем меньше отношение размера зерна к размеру граничной фазы (параметр H), тем быстрее растет концентрация диффузанта в граничной фазе.

4. Заключение

Таким образом, в работе представлена модель, позволяющая рассчитывать двумерное распределение концентрации в материале с заданной структурой при диффузии вдоль объемной и граничной фаз. Введенные безразмерные параметры сделали возможным проведение расчетов в обобщенном виде для большого класса материалов.

Проанализирована роль параметров модели (для объемной и зернограничной диффузии меди в никеле) в процессе диффузии при условиях постоянного нагрева и импульсного подвода тепла. Выявлено, что наибольшее влияние на характер распределения (вид концентрационного профиля) диффузанта оказывает отношение энергий активации в объемной и граничной фазах, что согласуется с литературными данными.

Установлено, что с ростом температуры коэффициент диффузии в зернограничной фазе увеличивается быстрее, чем в объемной фазе. Это происходит вследствие того, что в начале процесса диффузия идет преимущественно вдоль границы зерна, но с течением времени отток диффузанта в объемную фазу возрастает, и процессы начинают конкурировать.

Продемонстрировано, что увеличение длительности импульса способствует ускорению диффузии вдоль граничной фазы.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (направление III.23).

Литература

- 1. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
- 2. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
- 3. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 2. С. 5-24.
- Aoto T., Sato K., Mian Md.S., Okimura K. Impact of (111)-oriented TiN conductive layers for the growth of vanadium dioxide films and the effect of grain boundary diffusions // J. Alloy. Compd. 2018. Vol. 748. P. 87-92. DOI
- 5. Алешин А.Н. Связь между параметрами зернограничной диффузии и структурой границ зерен в металлах с гранецентрированной кубической решёткой: Автореф. дис. док. физ.-мат. наук. Москва, НИТУ МИСиС, 2011. 47 с.
- Desissa T.D., Haugsrud R., Wiik K., Norby T. Inter-diffusion across a direct p-n heterojunction of Li-doped NiO and Aldoped ZnO // Solid State Ionics. 2018. Vol. 320. P. 215-220. DOI
- Weng S., Qiao L., Wang P. Thermal stability of Pt-Ti bilayer films annealing in vacuum and ambient atmosphere // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 444. P. 721-728. DOI
- 8. Wang Y., Luo Y., Wang Z., Wu G., Xie J., Yan W., Yu D. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B magnetic powders by Nd-Cu-Al grain boundary diffusion // J. Magn. Mater. 2018. Vol. 458. P. 85-89. DOI
- 9. Назаров А.А. Зернограничная диффузия в нанокристаллах при зависящем от времени коэффициенте диффузии // ФТТ. 2003. Т. 45, № 6. С. 1112-1114. (English version DOI)
- 10. Попов В.В., Сергеев А.В. Зернограничная диффузия кобальта в субмикрокристаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением // ФММ. 2017. Т. 118, № 11. С. 1149-1154. DOI
- 11. Васильев А.Д. Диффузия по движущимся дефектам решетки в металлах и сплавах // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 1996. Вып. 4. С. 131-138. DOI
- 12. Смирнов Е.А., Спиридонов А.К., Шмаков А.А. Радиационно-стимулированная зернограничная диффузия в поли- и нанокристаллических материалах // ФизХОМ. 2010. № 3. С. 7-14.
- 13. Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Аксенов М.С., Старостенков М.Д. Исследование механизмов диффузии по границам зерен наклона в ГЦК металлах // ФПСМ. 2005. Т. 2, № 2. С. 124-129.
- 14. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Нохрин А.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Смирнова Е.С., Попов А.А., Белкин О.А., Семенычева А.В. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание нанопорошковых композиций на основе карбида вольфрама // Рос. нанотехнол. 2015. Т. 10, № 5-6. С. 91-101. (English version DOI)
- 15. Анциферова И.В. Зависимость процесса уплотнения при спекании с использованием наноразмерных металлических порошков (научный обзор) // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2015. Т. 17, № 2. С. 13-20.

- 16. *Парфенова Е.С., Князева А.Г.* Начальная стадия формирования переходного слоя между пленкой и подложкой при нагреве сильноточным электронным пучком // Вестн. Том. гос. ун-та. Математика и механика. 2018. № 54. С. 103-117. <u>DOI</u>
- 17. Olyaeefar B., Ahmadi-Kandjani S., Asgari A. Classical modelling of grain size and boundary effects in polycrystalline perovskite solar cells // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2018. Vol. 180. P. 76-82. DOI
- Colombara D., Werner F., Schwarz T., Infante I.C., Fleming Y., Valle N., Spindler C., Vacchieri E., Rey G., Guennou M., Bouttemy M., Manjón A.G., Alonso I.P., Melchiorre M., El Adib B., Gault B., Raabe D., Dale P.J., Siebentritt S. Sodium enhances indium-gallium interdiffusion in copper indium gallium diselenide photovoltaic absorbers // Nat. Commun. 2018. Vol. 9. 826. DOI
- 19. Olsén J., Shen Z., Liu L., Koptyug A., Rännar L.-E. Micro- and macro-structural heterogeneities in 316L stainless steel prepared by electron-beam melting // Mater. Charact. 2018. Vol. 141. P. 1-7. DOI
- Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 74-77. DOI
- 21. Долгополов Н.А., Родин А.О., Симанов А.В., Гонтарь И.В. Диффузия меди по границам зерен алюминия // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2009. № 2. С. 54-58. (English version DOI)
- 22. Терентьев Ю.А., Бокштейн Б.С., Помадчик А.Л., Попова Д.Е., Родин А.О. Зернограничная диффузия германия в меди и ее сплавах Си–Ge, Си–Fe // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2012. № 5. С. 46-50. (English version DOI)
- 23. Долгополов Н.А. Зернограничная диффузия меди в алюминии и сплавах алюминий-медь и алюминий-церий: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Москва, МИСиС, 2015. 22 с.
- 24. Белова И.В., Мерч Г.Е. Соотношения между коэффициентами диффузии меченых атомов и коэффициентами химической диффузии в сплавах внедрения и замещения // Материаловедение. 2008. № 9. С. 39-46.
- 25. Belova I.V., Fiedler T., Kulkarni N., Murch G.E. The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion // Phil. Mag. 2012. Vol. 92. P. 1748-1763. DOI
- 26. Какурин Ю.Б., Какурина Н.А., Захаров А.Г. Методика определения коэффициента зернограничной диффузии примеси в металлах на основе численного решения по модели Фишера // ИВД. 2013. № 3(26). URL: <u>http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1811</u> (Дата обращения 20.03.2019)
- Saha S., Motalab M. Nature of creep deformation in nanocrystalline Tungsten // Comput. Mater. Sci. 2018. Vol. 149. P. 360-372. DOI
- 28. Липницкий А.Г., Некрасов И.В., Колобов Ю.Р. Молекулярно-динамическое исследование зернограничной самодиффузии в ГПУ- и ОЦК-фазах нанокристаллического титана // Физ. мезомех. 2013. Т. 16, № 1. С. 67-73.
- Belova I.V., Murch G.E. Phenomenological Aspects of Grain Boundary Diffusion // Defect and Diffusion Forum. 2006. Vol. 258-260. P. 483-490. DOI
- 30. Scheiber D., Romaner L., Fischer F.D., Svoboda J. Kinetics of grain boundary segregation in multicomponent systems The example of a Mo-C-B-O system // Scripta Mater. 2018. Vol. 150. P. 110-114. DOI
- 31. *Du L., Yang S., Zhu X., Jiang J., Hui Q., Du H.* Pore deformation and grain boundary migration during sintering in porous materials: a phase-field approach // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. P. 9567-9577. <u>DOI</u>
- 32. *Mishin Y.M.* 50 Years of grain boundary diffusion: What do we know about it today? // Defect and Diffusion Forum. 2001. Vol. 194-199. P. 1113-1126. DOI
- 33. Дивинский С.В. Диффузия и сегрегация примесей по границам зерен в высокочистой меди. Часть І // Материаловедение. 2008. № 8. С. 42-49.
- 34. *Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С.* Уравнения диффузии в неравновесных границах зерен // ФММ. 2008. Т. 105, № 4. С. 350-354. (English version DOI)
- 35. *Красильников В.В., Савотченко С.Е.* Закономерности зернограничной диффузии при неравновесности границ зерен и их миграция в наноструктурных материалах // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73, № 9. С. 1348-1354. (English version DOI)
- 36. Алёшин А.Н. Диффузия в ансамбле пересекающихся границ зерен, образующих тройной стык // Металлы. 2009. № 5. С. 30-36. (English version DOI)
- 37. *Herzig C., Divinski S.V.* Grain boundary diffusion in metals: Recent developments // Mater. Trans. 2003. Vol. 44, No. 1. P. 14-27. DOI
- 38. Попов В.В. Модель зернограничной диффузии, учитывающая наличие приграничных слоев равновесного состава // ФММ. 2006. Т. 102, № 5. С. 485-493. (English version DOI)
- 39. *Klinger L., Rabkin E.* Beyond the Fisher model of grain boundary diffusion: Effect of structural inhomogeneity in the bulk // Acta Mater. 1999. Vol. 47. P. 725-734. DOI
- 40. Перевезенцев В.Н. О механизме самодиффузии в границах зерен с неупорядоченной атомной структурой // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 11. С. 136-138. (English version DOI)
- 41. *Knyazeva A.G.* Thermodynamics with additional parameters for polycrystals // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. 2016. Vol. 7. P. 1-25. DOI
- 42. *Миколайчук М.А., Князева А.Г.* Модель диффузии примеси в структурно-неоднородной деформируемой среде // Известия ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55, № 5-2. С. 74-79.
- 43. *Knyazeva A.G.* The theory of reactive diffusion for the description of oxide phase growth in a coating // AIP Conf. Proc. 2015. Vol. 1683. 020084. DOI
- 44. Бокштейн Б.С., Магидсон И.А., Светлов И.Л. О диффузии в объеме и по границам зерен // ФММ. 1958. Т. 6, № 6. С. 1040-1052.
- 45. Belova I.V., Murch G.E. Analysis of kinetics regimes in grain boundary self-diffusion // Phil. Mag. 2009. Vol. 89. P. 665-675. DOI
- 46. Jothi S., Croft T.N., Brown S.G.R., de Souza Neto E.A. Finite element microstructural homogenization techniques and intergranular, intragranular microstructural effects on effective diffusion coefficient of heterogeneous polycrystalline composite media // Compos. Struct. 2014. Vol. 108. P. 555-564. DOI

- 47. *Zhao J., Wang G.-X., Ye C., Dong Y.* A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials // Comput. Mater. Sci. 2017. Vol. 136. P. 243-252. DOI
- 48. Diffusion in Solid Metals and Alloys / Ed. H. Mehrer. Berlin/Heidelberg: Springer, 1990. 747 p. DOI
- 49. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Тересов А.Д., Мишин И.П. Эволюция структуры и спектра разориентировок границ зерен субмикрокристаллического молибдена при облучении импульсным электронным пучком // Известия ВУЗов. Физика. 2018. Т. 61, № 1. С. 3-8. (English version DOI)

References

- 1. Kaur I., Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 422 p.
- 2. Bokshteyn B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow, MISIS, 2005. 362 p.
- 3. Kolobov Yu.R., Lipnitsky A.G., Ivanov M.B., Golosov E.V. The role of diffusion-controlled processe in structure and properties formation of metallic nanomaterials. *Kompozity i nanostruktury Composites and nanostructures*, 2009, no. 2, pp. 5-24.
- 4. Aoto T., Sato K., Mian Md.S., Okimura K. Impact of (111)-oriented TiN conductive layers for the growth of vanadium dioxide films and the effect of grain boundary diffusions. *J. Alloy. Compd.*, 2018, vol. 748, pp. 87-92. DOI
- 5. Aleshin A.N. *Svyaz' mezhdu parametrami zernogranichnoy diffuzii i strukturoy granits zeren v metallakh s granetsentrirovannoy kubicheskoy reshetkoy* [The relationship between the parameters of grain-boundary diffusion and the structure of grain boundaries in metals with a face-centered cubic lattice]. Abstract Dr. Sci. in Physics and Mathematics, National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 2011. 47 p.
- Desissa T.D., Haugsrud R., Wiik K., Norby T. Inter-diffusion across a direct p-n heterojunction of Li-doped NiO and Aldoped ZnO. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 320, pp. 215-220. DOI
- Weng S., Qiao L., Wang P. Thermal stability of Pt-Ti bilayer films annealing in vacuum and ambient atmosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 444, pp. 721-728. DOI
- 8. Wang Y., Luo Y., Wang Z., Wu G., Xie J., Yan W., Yu D. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B magnetic powders by Nd-Cu-Al grain boundary diffusion. J. Magn. Magn. Mater., 2018, vol. 458, pp. 85-89. DOI
- 9. Nazarov A.A. Grain-boundary diffusion in nanocrystals with a time-dependent diffusion coefficient. *Phys. Solid State*, 2003, vol. 45, no. 6, pp. 1166-1169. DOI
- 10. Popov V.V., Sergeev A.V. Grain-boundary diffusion of cobalt in submicrocrystalline molybdenum obtained by high-pressure torsion. *Phys. Met. Metallogr.*, 2017, vol. 118, no. 11, pp. 1091-1096. DOI
- 11. Vasil'yev A.D. Diffuziya po dvizhushchimsya defektam reshetki v metallakh i splavakh [Diffusion of moving lattice defects in metals and alloys]. Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: fiziko-matematicheskie nauki Bulletin of Samara State Technical University. Series: Physical and mathematical sciences, 1996, no. 4, pp. 131-138. DOI
- 12. Smirnov E.A., Spiridonov A.K., Shmakov A.A. Radiation-stimulated grain-boundary diffusion in poly- and nanocrystalline materials. *FizKhOM Physics and chemistry of material processing*, 2010, no. 3, pp. 7-14.
- Rakitin R.Yu., Poletayev G.M., Aksenov M.S., Starostenkov M.D. Issledovaniye mekhanizmov diffuzii po granitsam zeren naklona v GTSK metallakh [Investigation of the mechanisms of diffusion along the grain boundaries of the slope in fcc metals]. Fundamental''nye problemy sovremennogo materialovedeniya – Fundamental problems of modern material science, 2005, vol. 2, no. 2, pp. 124-129.
- Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Sakharov N.V., Boldin M.S., Isaeva N.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Smirnova E.S., Popov A.A., Belkin O.A., Semenycheva A.V. Sparking plasma sintering of tungsten carbide nanopowders. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, no. 5-6, pp. 434-448. DOI
- 15. Antsiferova I.V. The dependence of the densification process during sintering with the use of nanosized metal powders (scientific review). *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye Bulletin of the Perm National Research Polytechnical University. Mechanical engineering, material science*, 2015, vol. 17, no. 2, pp. 13-20.
- 16. Parfenova E.S., Knyazeva A.G. The initial stage of transient layer formation between film and substrate during heating by a high-current electron beam. Vestn. Tom. gos. un-ta. Matematika i mekhanika Bulletin of Tomsk State University. Mathematics and mechanics, 2018, no. 54, pp. 103-117. DOI
- 17. Olyaeefar B., Ahmadi-Kandjani S., Asgari A. Classical modelling of grain size and boundary effects in polycrystalline perovskite solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2018, vol. 180, pp. 76-82. DOI
- Colombara D., Werner F., Schwarz T., Infante I.C., Fleming Y., Valle N., Spindler C., Vacchieri E., Rey G., Guennou M., Bouttemy M., Manjón A.G., Alonso I.P., Melchiorre M., El Adib B., Gault B., Raabe D., Dale P.J., Siebentritt S. Sodium enhances indium-gallium interdiffusion in copper indium gallium diselenide photovoltaic absorbers. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, 826. DOI
- 19. Olsén J., Shen Z., Liu L., Koptyug A., Rännar L.-E. Micro- and macro-structural heterogeneities in 316L stainless steel prepared by electron-beam melting. *Mater. Charact.*, 2018, vol. 141, pp. 1-7. DOI
- 20. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. J. Appl. Phys., 1951, vol. 22, pp. 74-77. DOI
- 21. Dolgopolov N.A., Rodin A.O., Simanov A.V., Gontar' I.G. Diffusion of copper along the grain boundaries in aluminum. *Russ. J. Non-ferrous Metals*, 2009, vol. 50, no. 2, pp. 133-137. DOI
- 22. Terent'ev Y.A., Bokstein B.S., Pomadchik A.L., Popova D.E., Rodin A.O. Grain-boundary diffusion of germanium in copper and Cu-Ge and Cu-Fe alloys. *Russ. J. Non-ferrous Metals*, 2012, vol. 53, no. 5, pp. 380-385. DOI
- 23. Dolgopolov N.A. Zernogranichnaya diffuziya medi v alyuminii i splavakh alyuminiy-med' i alyuminiy-tseriy [Grain boundary diffusion of copper in aluminum and aluminum-copper and aluminum-cerium alloys]. Abstract PhD, National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 2015. 22 p.

- 24. Belova I.K., Murch G.E. Relations between tracer and chemical diffusion coefficients in interstitial and substitutional alloys. *Materialovedenie Materials science*, 2008, no. 9, pp. 39-46.
- 25. Belova I.V., Fiedler T., Kulkarni N., Murch G.E. The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion. *Phil. Mag.*, 2012, vol. 92, pp. 1748-1763. DOI
- 26. Kakurin Y.B., Kakurina N.A., Zakharov A.G. Methods of determining the grain boundary diffusion coefficient impurities in metals on the basis of numerical solutions for the Fisher model. *IVD – Engineering journal of Don* [Electronic scientific journal], 2013, no. 3(26). URL: http://www.ivdon.ru/en/magazine/archive/n3y2013/1811 (accessed 20 March 2019).
- 27. Saha S., Motalab M. Nature of creep deformation in nanocrystalline Tungsten. *Comput. Mater. Sci.*, 2018, vol. 149, pp. 360-372. DOI
- Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Yu.R. Molecular dynamics study of grain boundary self-diffusion in hcp and bcc nanocrystalline titanium. *Phys. mesomech. – Physical mesomechanics*, 2013, vol. 16, no. 1, pp. 67-73.
- 29. Belova I.V., Murch G.E. Phenomenological Aspects of Grain Boundary Diffusion. *Defect and Diffusion Forum*, 2006, vol. 258-260, pp. 483-490. DOI
- Scheiber D., Romaner L., Fischer F.D., Svoboda J. Kinetics of grain boundary segregation in multicomponent systems The example of a Mo-C-B-O system. *Scripta Mater.*, 2018, vol. 150, pp. 110-114. DOI
- 31. Du L., Yang S., Zhu X., Jiang J., Hui Q., Du H. Pore deformation and grain boundary migration during sintering in porous materials: a phase-field approach. *J. Mater. Sci.*, 2018, vol. 53, pp. 9567-9577. DOI
- 32. Mishin Y.M. 50 Years of grain boundary diffusion: What do we know about it today? *Defect and Diffusion Forum*, 2001, vol. 194-199, pp. 1113-1126. DOI
- 33. Divinski S.V. Diffusion and segregation of impurities on grain boundaries in copper of high purity. Part I. *Materialovedenie Materials science*, 2008, no. 8, pp. 42-49.
- 34. Perevezentsev V.N., Pupynin A.S. Equations of diffusion in nonequilibrium grain boundaries. *Phys. Met. Metallogr.*, 2008, vol. 105, pp. 322-326. DOI
- 35. Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E. Grain boundary diffusion patterns under nonequilibrium and migration of grain boundaries in nanoctructure materials. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2009, vol. 73, pp. 1277-1283. DOI
- 36. Aleshin A.N. Diffusion in an ensemble of intersecting grain boundaries forming a triple junction. *Russ. Metall.*, 2009, vol. 2009, pp. 394-399. DOI
- 37. Herzig C., Divinski S.V. Grain boundary diffusion in metals: Recent developments. *Mater. Trans.*, 2003, vol. 44, no. 1, pp. 14-27. DOI
- Popov V.V. Model of grain-boundary diffusion with allowance for near-boundary layers of equilibrium composition. *Phys. Met. Metallogr.*, 2006, vol. 102, pp. 453-461. DOI
- Klinger L., Rabkin E. Beyond the Fisher model of grain boundary diffusion: Effect of structural inhomogeneity in the bulk. Acta Mater., 1999, vol. 47, pp. 725-734. DOI
- 40. Perevezentsev V.N. Self-diffusion at grain boundaries with a disordered atomic structure. *Tech. Phys.*, 2001, vol. 46, pp. 1481-1483. DOI
- 41. Knyazeva A.G. Thermodynamics with additional parameters for polycrystals. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*, 2016, vol. 7, pp. 1-25. DOI
- Mikolaychuk M.A., Knyazeva A.G. Model' diffuzii primesi v strukturno-neodnorodnoy deformiruyemoy srede [Model of impurity diffusion in a structurally inhomogeneous deformation medium]. *Izvestiya VUZov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2012, vol. 55, no. 5-2, pp. 74-79.
- 43. Knyazeva A.G. The theory of reactive diffusion for the description of oxide phase growth in a coating. *AIP Conf. Proc.*, 2015, vol. 1683, 020084. DOI
- 44. Bokshteyn B.S., Magidson I.A., Svetlov I.L. O diffuzii v ob"yeme i po granitsam zeren [On diffusion in the volume and grain boundaries]. *FMM Metal physics and metal science*, 1958, vol. 6, no. 6, pp. 1040-1052.
- 45. Belova I.V., Murch G.E. Analysis of kinetics regimes in grain boundary self-diffusion. *Phil. Mag.*, 2009, vol. 89, pp. 665-675. DOI
- 46. Jothi S., Croft T.N., Brown S.G.R., de Souza Neto E.A. Finite element microstructural homogenization techniques and intergranular, intragranular microstructural effects on effective diffusion coefficient of heterogeneous polycrystalline composite media. *Compos. Struct.*, 2014, vol. 108, pp. 555-564. DOI
- 47. Zhao J., Wang G.-X., Ye C., Dong Y. A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials. *Comput. Mater. Sci.*, 2017, vol. 136, pp. 243-252. DOI
- 48. Diffusion in Solid Metals and Alloys, ed. H. Mehrer. Berlin/Heidelberg, Springer, 1990. 747 p. DOI
- Stepanova E.N., Grabovetskaya G.P., Teresov A.D., Mishin I.P. Structure evolution and distributions of grain-boundary misorientainons in submicrocrystalline molybdenum irradiated with a pulsed electron beam. *Russ. Phys. J.*, 2018, vol. 61, pp. 1-6. <u>DOI</u>

Поступила в редакцию 16.01.2019; после доработки 04.03.2019; принята к опубликованию 05.03.2019

Сведения об авторах

Князева Анна Георгиевна, дфмн, проф., Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (НИТПУ), 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Чепак-Гизбрехт Мария Владимировна, кфмн, мнс, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН), 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4; e-mail: mv2016@mail.ru