

*на правах рукописи*

**Королев Вадим Викторович**

**Влияние геометрических характеристик на энергию границ зёрен  
поликристаллической меди и состава расплава на межфазную  
энергию в системе медь-свинец**

02.00.11 — Коллоидная химия

02.00.21 — Химия твёрдого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
**Проценко Павел Валерьевич**

# Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>10</b>
1.1 Границы зёрен — внутренние границы раздела в твёрдом теле .....	10
1.1.1 Описание макроскопической структуры ГЗ .....	10
1.1.2 Исторические представления о ГЗ .....	12
1.1.3 Анизотропия энергии ГЗ в ГЦК металлах.....	14
1.1.4 Экспериментальное определение энергии ГЗ.....	20
1.1.5 Вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие на границе раздела трёх кристаллов.....	22
1.1.6 Построение аппроксимирующих функций для прогнозирования энергии ГЗ в ГЦК металлах .....	23
1.2 Зернограничные фазы.....	26
1.2.1 Зернограничные фазовые переходы — общие представления .....	27
1.2.2 Зернограничные фазовые переходы в однокомпонентных системах “специальная ГЗ – ГЗ общего типа” .....	27
1.3 Определение энергии границ раздела кристалл/расплав в металлических системах .....	31
1.3.1 Экспериментальное определение межфазной энергии на границе кристалл/расплав в металлических системах.....	31
1.3.2 Вычислительные методы определения межфазной энергии кристалл/расплав	34
<b>2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....</b>	<b>38</b>
2.1 Определение геометрических характеристик и энергии ГЗ в поликристаллической медной фольге.....	38
2.2 Кристаллографическое представление ГЗ.....	41
2.2.1 Индекс $\Sigma$ и угол отклонения от РСУ.....	43
2.2.2 Ориентация плоскости ГЗ и ориентация поверхности зерна .....	44
2.3 Генерация равномерного распределения ориентации плоскости ГЗ .....	46
2.4 Оценка полной погрешности экспериментального определения энергии границ зёрен, разориентировки и ориентации плоскости .....	47
2.4.1 Энергия границ зёрен .....	47
2.4.2 Разориентировка .....	48
2.4.3 Ориентация плоскости .....	49

2.5	Неустойчивое равновесие кристаллического зародыша в системе медь-свинец — методология молекулярно-динамического моделирования .....	50
2.6	Расчёт энергии симметричных ГЗ наклона — молекулярно-динамическое моделирование .....	52
<b>3</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>53</b>
3.1	Статистический анализ характеристического распределения ГЗ в поликристаллической медной фольге.....	53
3.1.1	Характеристики сети ГЗ в поликристаллической медной фольге .....	53
3.1.2	Специальные в рамках РСУ ГЗ в экспериментальном массиве данных .....	55
3.1.3	Влияние соотношения компонентов кручения–наклона на GBCD .....	57
3.1.4	Влияние ориентации плоскости ГЗ на GBCD.....	59
3.2	Вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие на границе раздела кристалл/кристалл/кристалл в поликристаллической медной фольге .....	62
3.3	Взаимосвязь энергетического и характеристического распределения для ГЗ в поликристаллической медной фольге.....	68
3.3.1	Модель РСУ и анизотропия энергии ГЗ .....	68
3.3.2	Компоненты кручения–наклона и анизотропия энергии ГЗ .....	72
3.3.3	Ориентация плоскости и анизотропия энергии ГЗ.....	74
3.3.4	Сопоставление энергии ГЗ, полученных экспериментально и рассчитанных с помощью аппроксимирующей функции Булатова.....	80
3.4	Молекулярно-динамическое моделирование неустойчивого равновесия кристаллического зародыша в системе медь-свинец .....	82
<b>4</b>	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>86</b>
4.1	Основные итоги выполненного исследования.....	86
4.2	Рекомендации по использованию полученных результатов .....	88
4.3	Перспективы дальнейшей разработки темы .....	88
<b>5</b>	<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>90</b>
	<b>БЛАГОДАРНОСТИ .....</b>	<b>104</b>

## Список сокращений

ГЗ — граница зёрен

GBCD — grain boundary character distribution (характеристическое распределение ГЗ)

GBED — grain boundary energy distribution (энергетическое распределение ГЗ)

ЗГФ — зернограничная фаза

ЗГФП — зернограничный фазовый переход

EBSD — electron backscatter diffraction

ГЦК решётка — гранецентрированная кубическая решётка

PCU — решётка совпадающих узлов

## Введение

### Актуальность темы

Поликристаллы металлов представляют собой дисперсные системы, топологически близкие к пенам, но обладающие рядом уникальных свойств. Во-первых, они могут быть как многофазными, так и однофазными — формирование внутренних границ раздела (границ зёрен) возможно между двумя идентичными по составу, но по-разному ориентированными кристаллами. Во-вторых, именно в таких системах наиболее ярко проявляется влияние взаимной ориентации (разориентировки) кристаллитов и ориентации плоскости границы зёрен на макроскопические свойства. Наличие избыточной свободной поверхностной энергии границ зёрен обуславливает эволюцию внутренней структуры (рекристаллизация) и формы (канавки термического травления) поликристалла, приводящую к значительному изменению его макроскопических свойств (прочности, пластичности, электропроводности). Поэтому исследование энергетических характеристик границ раздела в поликристаллах является актуальным с практической и фундаментальной точек зрения.

Практическое применение поликристаллических металлов часто предполагает контакт с поверхностно-активными металлическими расплавами. Например, при пайке, жидкофазном спекании, горячем цинковании, в процессе работы жидкометаллических теплообменников в ядерной энергетике (реакторы на быстрых нейтронах). Проявление эффекта Ребиндера — изменение прочности и пластичности поликристаллических материалов в таких условиях, температура, при которой будет происходить квазисамопроизвольное диспергирование, скорость деформации и коррозии определяются свойствами именно внутренних поверхностей раздела — границ зёрен и межфазной границы кристалл/расплав.

Ключевыми термодинамическими параметрами, определяющими свойства вышеупомянутых внутренних границ раздела, являются удельная избыточная свободная энергия границ зёрен (далее для краткости энергия границ зёрен) и удельная избыточная свободная межфазная энергия (далее межфазная энергия) поверхности кристалл/расплав. Энергия границ зёрен в свою очередь зависит от их структуры: разориентировки кристаллических решёток, составляющих границу, и ориентации плоскости границы, а межфазная энергия поверхности кристалл/расплав — в первую очередь от состава контактирующего с поликристаллом расплава. Соотношение величин энергии границ зёрен и межфазной энергии на границе кристалл/расплав и определяет интенсивность межзёренной жидкометаллической коррозии, возможность проникновения расплава по границам зёрен, эффективность пластифицирования или охрупчивания образцов, вплоть до квазисамопроизвольного диспергирования (возможность проявления эффекта Ребиндера). Поэтому изучение энергетических характеристик межфазной границы кристалл/расплав представляется весьма актуальным.

Выбор объекта исследования обусловлен чрезвычайно широким распространением металлической меди в области современной электроники и электротехники. Электро- и теплопроводность материалов на её основе сильно зависят от пространственного расположения и локальной структуры дефектов, в первую очередь — границ зёрен. Влияние этих внутренних поверхностей раздела становится особенно заметным с уменьшением характерного размера дисперсной системы (то есть размера отдельных зёрен поликристалла), и, как следствие — проявлением размерных эффектов. В частности, границы зёрен во многом определяют механические свойства микроэлектромеханических систем.

Выбранная нами модельная система поликристаллическая медь/расплав медь-свинец интересна как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Медь является типичным материалом с гранецентрированной кубической решёткой, что позволит обобщить полученные для данной системы результаты на все металлы с аналогичной сингонией. Практическая значимость двойной системы медь-свинец связана с её использованием для создания припоев и в жидкофазном спекании. Таким образом, определение влияния состава расплава (поликристаллическая медь/расплав медь-свинец) на межфазную энергию границы раздела кристалл/расплав при изменении температуры является актуальной задачей.

### **Степень разработанности темы**

Применение современных методов анализа (прежде всего — метода дифракции отраженных электронов) позволяет в полуавтоматическом режиме установить структуру тысяч границ зёрен, при этом экспериментальное определение энергии аналогичного числа границ сопряжено со значительными трудозатратами. К настоящему моменту наибольшее распространение имеют два подхода — определение энергии границ зёрен для малочисленных выборок высокосимметричных границ зёрен в бикристаллах и определение энергии большого числа границ зёрен, основанное на упрощенном подходе, без явного учета анизотропии энергии границ зёрен, обусловленной ориентацией плоскости границы зерна. Однако оба этих подхода не позволили выявить общие закономерности, определяющие влияние геометрических характеристик на энергию границ зёрен, поэтому с практической и теоретической точки зрения представляется важным установление такой взаимосвязи энергии границ зёрен и их разориентировки, что позволит впоследствии отказаться от проведения трудоёмких измерений энергии индивидуальных границ зёрен, например, методом канавок термического травления. Решение данной задачи требует разработки нового комплексного подхода, состоящего в непосредственном измерении энергии выборки разнообразных границ зёрен в поликристалле.

Имеющиеся немногочисленные данные не позволяют судить о температурной зависимости межфазной энергии, так как прямое определение межфазной энергии границы раздела поликристалл/расплав затруднено необходимостью проведения

высокотемпературных экспериментов *in situ*. Теоретические модели и большая часть экспериментальных методов разработаны прежде всего для однокомпонентных систем, в то время как большинство используемых на практике систем относится к многокомпонентным, в частности — двухкомпонентным. Альтернативный способ изучения свойств границ раздела данного типа — атомистическое моделирование. Однако для успешного применения этого подхода необходимо обобщение уже имеющихся методик для двухкомпонентных систем.

**Цель работы** заключалась в определении энергии репрезентативной выборки границ зёрен в поликристаллической меди в зависимости от разориентировки и ориентации их плоскостей, а также в выявлении влияния состава расплава на межфазную энергию границы поликристаллическая медь/расплав медь-свинец.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие конкретные **задачи**:

- получить на основе медной фольги модельную поликристаллическую систему со специфической организацией сети границ зёрен, позволяющей непосредственно определить ориентацию всех кристаллитов и плоскостей границ зёрен;
- методом дифракции отраженных электронов определить ориентацию кристаллитов в медной фольге со сквозной структурой зёрен и определить ориентацию плоскостей границ зёрен;
- провести статистический анализ полученных данных (распределения границ зёрен по разориентировке и ориентации их плоскостей) для установления доли границ зёрен различных типов в рамках наиболее распространенных концепций для описания макроскопической структуры границ зёрен;
- экспериментально определить энергии границ зёрен в поликристаллической меди с использованием метода, учитывающего анизотропию межзёренной энергии (метод канавок термического травления);
- изучить условия неустойчивого равновесия критического зародыша кристаллической меди в пересыщенном расплаве медь-свинец для оценки межфазной энергии границы раздела кристалл/расплав при варьировании состава расплава.

**Объекты исследования** включают образцы поликристаллической медной фольги со специфической колончатой структурой, полученные электролитическим осаждением, а также модельные расплавы медь-свинец, содержащие кристаллический зародыш меди.

### **Научная новизна**

- Для границ зёрен общего типа впервые доказана необходимость учёта анизотропии межзёренной энергии при её экспериментальном определении с использованием уравнения Херринга.

- Впервые экспериментально определены значения энергии, разориентировки и ориентации плоскостей для обширной выборки (более 500) границ зёрен в поликристаллической меди.
- Впервые показано, что границы зёрен, имеющие ориентации плоскостей  $\{101\}/\{101\}$  и  $\{311\}/\{311\}$  являются низкоэнергетическими.
- Впервые обнаружено увеличение доли границ зёрен с плотностью совпадающих узлов, равной  $1/3$ ,  $1/9$  и  $1/33$ , что свидетельствует об их повышенной устойчивости.
- Разработана оригинальная методика молекулярно-динамического моделирования, позволяющая прогнозировать условия существования критического зародыша и оценивать межфазную энергию на границе раздела кристаллическая медь/расплав медь-свинец в широком диапазоне температур.

### **Практическая и теоретическая значимость**

Установленная взаимосвязь между структурой и энергией границ зёрен позволяет оценивать последнюю в поликристаллах только на основании данных о разориентировке, полученных рутинным методом (дифракции отраженных электронов). Это важно с практической точки зрения, поскольку макроскопические характеристики поликристаллической меди и других материалов со схожей кристаллической структурой (гранцентрированной кубической решёткой): тепло- и электропроводимость, коррозионная устойчивость и механические свойства напрямую связаны с распределением энергии границ зёрен.

Для двухкомпонентной металлической системы (поликристаллическая медь/расплав медь-свинец) разработана методология, позволяющая теоретически оценить удельную избыточную энергию межфазной поверхности. Анализ соотношения межфазной и межзёренной энергии позволяет прогнозировать процессы охрупчивания, пластифицирования, межзёренной коррозии, самопроизвольного диспергирования для широкого класса систем на основе металлов с гранцентрированной кубической решёткой, находящихся в контакте с поверхностно-активными расплавами.

**Методология и методы исследования** основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, который предполагает совместное использование взаимодополняющих экспериментальных и расчётных методик.

В работе использовали такие современные экспериментальные методы исследования, как дифракция отраженных электронов и лазерная интерферометрия, а также молекулярно-динамическое моделирование.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Высокая доля границ зёрен с плотностью совпадающих узлов  $1/3$ ,  $1/9$ ,  $1/33$ , значительно превышающая ожидаемую при случайном распределении ориентаций зёрен. Низкая

энергия (для границ  $\Sigma 3$ ) и повышенная устойчивость к рекристаллизации (для границ  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 33$ ).

- Низкая энергия симметричных границы зёрен с ориентацией плоскости  $\{311\}$  и  $\{101\}$ .
- Необходимость учёта связанной с ориентацией плоскости границы анизотропии межзёренной энергии для границ зёрен общего типа при ее экспериментальном определении с использованием уравнения Херринга.
- Разработка методики моделирования неустойчивого равновесия критического кристаллического зародыша с пересыщенным двухкомпонентным расплавом и оценка межфазной энергии на границе кристаллическая медь/расплав медь-свинец для широкого диапазона составов жидкой фазы.

**Личное участие автора** заключалось в участии на всех этапах исследования: в планировании и постановке задач; в сборе и анализе литературных данных; в выполнении научных экспериментов, в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов; в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных экспериментальных и вычислительных методов, адекватных поставленным задачам, осуществлением обработки полученных результатов методами математической статистики. Результаты работы проанализированы с учетом современных представлений коллоидной химии, химии твёрдого тела и новейших экспериментальных данных, опубликованных в представленной области исследований. Результаты работы были представлены на XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015" (Москва, Россия, 13–17 апреля 2015); 8th International Conference on High Temperature Capillarity (Бад-Херренальб, Германия, 17–21 мая 2015); European Conference on Surface Science (ECOSS 34) (Орхус, Дания, 26–31 августа 2018); European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2019 (Стокгольм, Швеция, 1–5 сентября 2019).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 5 тезисов в сборниках докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объём работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 101 странице машинописного текста, содержит 30 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 186 источника.

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Границы зёрен — внутренние границы раздела в твёрдом теле

Большинство современных функциональных материалов, имеющих кристаллическое строение, относится к поликристаллам, то есть состоит из множества отдельных зёрен (кристаллитов), разупорядоченных относительно друг друга. Внутренние границы раздела между ними — ГЗ, оказывают существенное влияние на макроскопические свойства поликристаллических материалов, и, таким образом, определяют их функциональность.

Крайне перспективной представляется возможность изменения широкого спектра свойств (от механических до электронных) функциональных материалов путём целенаправленного изменения структуры трёхмерной сети внутренних границ раздела. Такой подход получил в англоязычной литературе название *grain boundary engineering* [1–6]. Управление свойствами сети ГЗ возможно за счёт широкого набора внешних воздействий, таких как термический отжиг в специфических условиях, механическая обработка, допирование, и т.д.

Оптимальные условия термохимической и механической обработки сталей и цветных металлов эмпирически оптимизировались столетиями. Но только в последнее время современные методы структурного и локального химического анализа позволили начать исследования количественных взаимосвязей между методами обработки, микроструктурой и свойствами материалов. Существует ряд неразрешённых вопросов, касающихся соотношений “структура – свойство” для внутренних границ раздела, и возможность практического использования выявленных закономерностей поведения ГЗ делает данную область исследований весьма актуальной.

### 1.1.1 Описание макроскопической структуры ГЗ

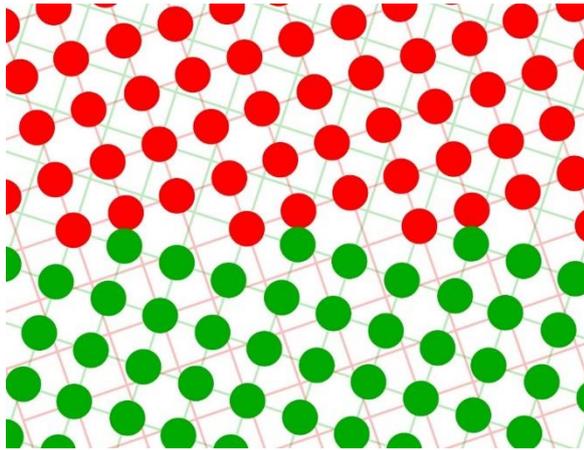
В полном соответствии с общей парадигмой материаловедения взаимосвязи “структура – свойство”, анизотропия свойств ГЗ обусловлена разнообразием их строения. Так, для полноценного описания макроскопического состояния отдельной ГЗ необходимо пять независимых кристаллографических параметров. Существует несколько равноценных способов представления макроскопической структуры ГЗ [7], однако наибольшее распространение приобрело разбиение полного пространства макроскопических параметров на два подмножества. Первое из них, включающее три

переменные, соответствует так называемой *разориентировке*, которая задает такой поворот кристаллической решётки одного из смежных кристаллитов относительно другого, который позволяет их совместить. Два других параметра ответственны за положение секущей плоскости, соответствующей *ориентации плоскости* ГЗ.

Для описания разориентировки также приобрела широкое распространение нотация ось-угол. Разориентировка ГЗ задается положением оси поворота,  $\langle uvw \rangle$ , общей для смежных кристаллов, и величиной угла соответствующего поворота,  $\theta$ . Ориентация плоскости ГЗ задается положением вектора нормали  $\vec{n}$  к плоскости ГЗ. Сразу же стоит выделить два частных случая взаимного положения оси поворота и плоскости ГЗ. Для ГЗ *кручения* угол между осью поворота и плоскостью ГЗ составляет  $90^\circ$ , для ГЗ *наклона* —  $0^\circ$ . Для *симметричных* ГЗ наклона кристаллографические плоскости, которыми смыкаются смежные кристаллы, по определению, одинаковые.

Высокая размерность пространства макроскопических параметров обуславливает структурное разнообразие ГЗ. Так, если разбить данное пространство на домены с шагом  $10^\circ$  в каждом из измерений, то их суммарное количество составит порядка 6 тысяч для кристаллов с ГЦК решёткой [8]. Кроме того, количество доменов, и, соответственно, типов ГЗ, растёт экспоненциально с увеличением степени дискретизации исходного пятимерного пространства кристаллографических параметров строения ГЗ.

Модель *решётки совпадающих узлов* (PCY) является одной из центральных концепций для описания макроскопической структуры ГЗ [9,10]. Экспериментально было установлено [11], что в поликристаллической меди ГЗ со специфической разориентировкой присутствуют чаще, чем ГЗ с произвольным взаимным положением смежных кристаллитов. Особенность этих ГЗ заключается в том, что часть узлов смежных кристаллических решёток совпадает. Специфические свойства также были обнаружены при изучении свойств специальных в терминах PCY ГЗ [12]. ГЗ, имеющие в своей структуре совпадающие узлы, идентифицируют по обратной плотности совпадающих узлов. Так, например, двойниковые ГЗ в материалах с ГЦК решёткой, с долей совпадающих узлов  $\frac{1}{3}$ , также известны как ГЗ  $\Sigma 3$ . Исходя из определения, именно для ГЗ с малыми значениями  $\Sigma$  характерны специфические свойства. В качестве иллюстрации на рисунке 1 изображен бикристалл, содержащий ГЗ наклона типа  $\Sigma 5$ .



**Рисунок 1.** Симметричная ГЗ наклона, содержащая решётку совпадающих узлов ( $\Sigma 5$ ).

Первоначально модель РСУ предоставляла лишь феноменологическое описание специфического подмножества ГЗ, наличие особых свойств для таких ГЗ не предполагалось. Однако затем Брендон [13,14] обобщил модель Рида-Шокли [15], описывающую малоугловые ГЗ, на случай ГЗ с высокой плотностью совпадающих узлов (низкими значениями параметра  $\Sigma$ ), и предположил, что такие ГЗ также имеют пониженную энергию. В дальнейшем было показано [16], что данное предположение справедливо только для некоторых специальных ГЗ в терминах РСУ (прежде всего, для ГЗ двойникования  $\Sigma 3$ ).

### 1.1.2 Исторические представления о ГЗ

Наиболее ранние представления о микроскопическом строении ГЗ появились на заре XX века. В работе [17] утверждается, что при образовании внутренней границы раздела между двумя смежными кристаллами в непосредственной близости от геометрической границы раздела атомы теряют свою упорядоченность расположения, присущую объёмной фазе, и находятся в “жидкоподобном” состоянии. Спустя почти 20 лет Хагривз и Хилл [9] представили модель, в рамках которой строение ГЗ принципиально отличается от модели “аморфного цемента”, предложенной ранее. Атомы в переходной зоне (согласно представлениям авторов — порядка 5–6 атомных слоев для каждого из смежных кристаллов) лишь незначительно смещены относительно своего положения в идеальной кристаллической решётке.

В рамках современных представлений две вышеупомянутые модели, имеющие скорее историческое значение, можно охарактеризовать следующим образом: хронологически первая из них (модель Розенхайма) предполагает нарушение периодичности в области ГЗ, и атомы в прилегающих плоскостях аккомодируют переход

от одной кристаллической решётки к другой. Позиции атомов не являются в какой-либо значительной мере продолжением смежных кристаллических решёток. Напротив, модель Хагривза предполагает резкий переход от одной периодической структуры к другой, с частичным нарушением периодичности в переходной зоне. Таким образом, эти модели (“разупорядоченная” и “упорядоченная”, соответственно) представляют собой в некотором смысле два предельных случая.

Первая теоретическая модель, количественно описывающая взаимосвязь между структурой и энергией ГЗ, была предложена Ридом и Шокли [15]. В рамках данной модели рассматривается специфический класс ГЗ, имеющих малый угол разориентировки, порядка нескольких градусов — так называемые малоугловые ГЗ. Структура подобных ГЗ представима в виде массива дислокаций — одномерных дефектов кристалла, аккомодирующих нарушение периодичности на внутренней границе раздела. При малых значениях угла разориентировки (менее  $10^\circ$ ) плотность дислокаций можно считать приблизительно пропорциональной углу разориентировки. Избыточная энергия, приходящаяся на единицу площади ГЗ, представима как аддитивная функции энергии отдельных дислокаций. С увеличением плотности дислокаций в эту функцию включается компонент, ответственный за взаимодействие между близко расположенными дислокациями, и аналитическая форма соответствующей зависимости приобретает более сложный характер. Широко известное уравнение Рида-Шокли представимо в следующем виде:

$$\gamma_{gb} = E_0 \theta [A - \ln \theta] \quad (1)$$

где  $E_0$  и  $A$  — параметры модели,  $\theta$  — угол разориентировки.

В работе [18] на серии бикристаллов меди показано, что вышеприведенное уравнение выполняется для ГЗ наклона с углом разориентировки, не превышающем  $6^\circ$ , при больших значениях угла расчётное значение оказывается существенно меньше измеренного. Для таких ГЗ расстояние между ближайшими дислокациями становится меньше 10 постоянных решётки, и приближения, в рамках которых было получено уравнение, перестают быть справедливыми. Тем не менее, данный подход может применяться и для существенно больших углов разориентировки (до  $30^\circ$ ) при эмпирическом подборе константы  $A$  [15,18].

Модель Рида-Шокли в её первоначальном виде хорошо работает для расчёта энергии специфического класса ГЗ. В дальнейшем данная теория была обобщена на

случай ГЗ произвольного строения. С помощью формулы Франка [19], имея в распоряжении кристаллографические параметры, описывающие макроскопическое строение ГЗ, возможно рассчитать плотность дислокаций, необходимую для формирования соответствующей ГЗ. Как и в случае модели Рида-Шокли, энергия ГЗ рассчитывается как аддитивная функция энергии дислокаций.

Вышеупомянутые модели ограничиваются рассмотрением исключительно макроскопического строения ГЗ. Однако, безусловно, предпринимались попытки увязать свойства ГЗ и с их структурой на атомарном уровне. В рамках одной из таких моделей [20–22], которая представляется нам наиболее успешной, структура ГЗ описывается в виде ограниченного набора многогранников. Такое представление оказалась справедливым для ряда высокосимметричных ГЗ, прежде всего ГЗ кручения и наклона. Каждому структурному блоку (многограннику) можно поставить в соответствие значение энергии, в таком случае энергия ГЗ представима как сумма энергий формирующих её блоков. Эта модель хорошо согласуется с данными эксперимента для ГЗ наклона [22].

Однако для произвольной ГЗ с фиксированными макроскопическими параметрами разориентировки возникает большое количество конкурирующих микроскопических конфигураций, так как структурные блоки оказываются деформированными. Соответственно, практическое применение модели структурных блоков для предсказания энергии произвольной ГЗ оказывается проблематичным. В последнее время значительные успехи в этом направлении были достигнуты с помощью методов атомистического моделирования [23], однако только для отдельных специальных ГЗ.

### **1.1.3 Анизотропия энергии ГЗ в ГЦК металлах**

Исторически сложилось, что первые функциональные зависимости энергии ГЗ от их кристаллографических параметров были получены с применением метода канавок термического травления [24]. Измерения проводились с использованием в качестве образцов би- или трикристаллов, что накладывало определенный отпечаток на методологию исследований. С одной стороны, благодаря тщательной экспериментальной работе удавалось получить образцы, содержащие ГЗ с практически любым заданным макроскопическим строением. С другой стороны, каждый из образцов, содержащих в лучшем случае три ГЗ, требовал отдельной пробоподготовки. Как следствие, подобная методология может быть применена для весьма ограниченного числа ГЗ, как правило, не

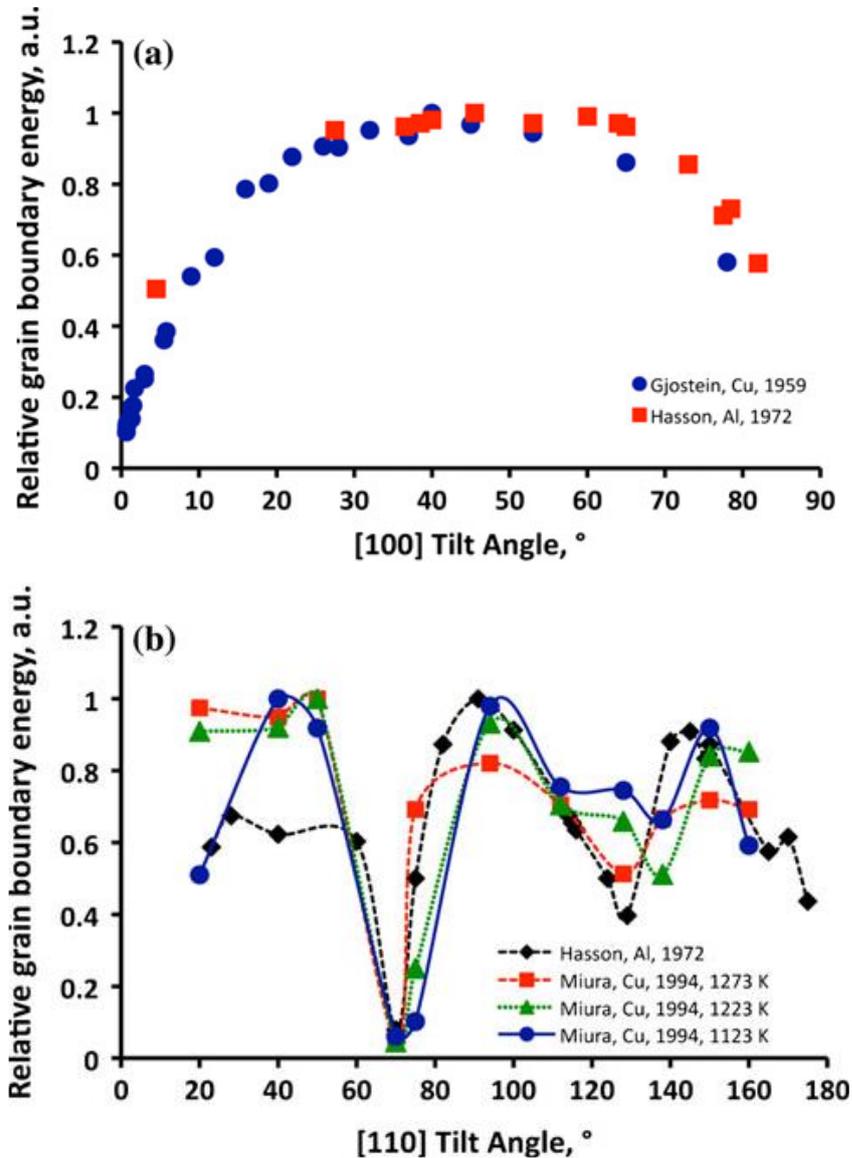
более нескольких десятков. Кроме того, учитывая высокую размерность пространства кристаллографических параметров, еще одной вынужденной мерой в рамках данной методологии является фиксация большей части степеней свободы. Имея в распоряжении всего несколько десятков значений, логично рассматривать функциональную зависимость энергии ГЗ только от одного кристаллографического параметра. Как правило, речь идёт о варьировании угла поворота вокруг одной из высокосимметричных осей. Именно благодаря таким экспериментам во многом и были выявлены особенности высокосимметричных (специальных в терминах PCY) ГЗ, среди прочего — их пониженная энергия.

При анализе большого массива ГЗ в реальных поликристаллических телах часто ограничиваются определением суммарной площади ГЗ как функции их разориентировки и ориентации плоскости, то есть характеристического распределения ГЗ (*GBCD*), а также их энергетического распределения (*GBED* [8]).

Дальнейшее рассмотрение в данном разделе посвящено описанию ГЗ для специфического класса однокомпонентных систем, а именно металлов с ГЦК решёткой. К настоящему моменту именно для этих материалов получены наиболее полные и достоверные экспериментальные [25–27] и расчётные [28] данные. Среди всех прочих причин особо хочется выделить следующий момент — благодаря высокой симметрии, при прочих равных, ГЗ между кристаллами именно с ГЦК решёткой имеют наименьший масштаб периодичности. Это критически важно, так как чаще всего моделирование внутренних границ раздела производится именно с использованием периодических условий. Размер ячейки для моделирования особенно важен для первопринципных методов, для которых сложность и время на вычисления зависят от количества атомов (точнее — электронов) в системе крайне нелинейно. Кроме того, как будет показано далее, функциональная зависимость *GBED(GBCD)* в общем виде не установлена даже для ГЗ в таких высокосимметричных кристаллах.

С практической точки зрения интерес к ГЗ именно в металлах с ГЦК решёткой очевиден — такие металлы имеют широчайший спектр применения, а свойства трёхмерной сети внутренних границ раздела, как уже отмечалось ранее, во многом определяют макроскопические свойства поликристаллических материалов.

Классическими стали работы, посвященные изучению серий высокосимметричных ГЗ в алюминии и меди [18,29–31]. На рисунке 2 показана зависимость энергии от угла поворота вокруг осей [100] и [110], соответственно, для ГЗ наклона.



**Рисунок 2.** Зависимость относительной энергии (нормирована на диапазон [0, 1]) ГЗ наклона от угла разориентировки для металлов с ГЦК решёткой [8] — алюминия [29,30] и меди [18,31].

В полном соответствии с наиболее разработанной на момент публикации этих работ теорией, глубокие минимумы на этой зависимости соответствуют специальным ГЗ в терминах РСУ. Данные типы ГЗ имеют следующие кристаллографические параметры — угол наклона  $70^\circ$  вокруг оси [110] для ГЗ  $\Sigma_3$ , также известных как когерентные двойниковые ГЗ, угол наклона  $130^\circ$  для ГЗ  $\Sigma_{11}$  с ориентацией плоскости (311), угол наклона  $40^\circ$  для ГЗ  $\Sigma_9$ . Также следует отметить изменение диапазона значений энергии

ГЗ с изменением температуры; для ГЗ в меди с увеличением температуры анизотропия энергии ГЗ уменьшается.

Однако наиболее важная закономерность, которую можно отметить исходя из представленных выше данных, касается сопоставления энергии ГЗ со схожим строением в разных металлах с ГЦК решёткой — симбатность. Данная особенность справедлива не только для угла разориентировки, но и для ориентации плоскости, то есть является достаточно универсальной. Именно это позволяет обобщать результаты, полученные для ГЗ, относящихся к одному из металлов, на случай всего множества элементов со схожей кристаллической структурой. При рассмотрении распределения ГЗ по энергии в конкретном поликристаллическом образце важны не только (и не столько) абсолютные значения энергии отдельных типов ГЗ, сколько соотношение между ними для разных типов ГЗ.

В силу особенностей представления, подмножество кристаллографических параметров ГЗ, соответствующее разориентировке, может быть сведено всего к одной переменной — углу разориентировки. В случае ориентации плоскости, две переменные, ответственные за положение секущей плоскости в пространстве, такой особенностью не обладают. Очевидно, что для получения зависимости интересующей величины (энергии ГЗ) от двух параметров требуется большее количество достоверно установленных значений, чем в случае одного параметра. Во многом именно по этой причине установление зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости стало возможным только с появлением метода, предложенного Моравцем [25,32–34], а точнее — его полноценной экспериментальной реализации с использованием серийного секционирования образцов и итеративной процедуры решения системы уравнений, задающих капиллярное равновесие на границах тройных стыков в поликристалле. Более того, использование вышеуказанной методологии позволило установить полноценное соотношение  $GBED(GBCD)$ , но с определенными оговорками. Благодаря этим исследованиям подтвердилось доминирующее влияние ориентации плоскости на энергию ГЗ. 5-параметрическое соотношение  $GBED(GBCD)$  было установлено для ряда материалов с различным кристаллическим строением, однако в рамках нашего рассмотрения представляют особый интерес результаты, полученные для металла с ГЦК решёткой — поликристаллического никеля [25]. Особо стоит отметить величину шага дискретизации, который использовался в данном исследовании для разбиения полного пространства

кристаллографических параметров (необходимое допущение метода Моравца) —  $8,2^\circ$  и  $10^\circ$ . Иными словами, ГЗ, отличающимся, например, углом разориентировки на  $8^\circ$ , присваивалось одинаковое значение энергии. Возвращаясь к зависимости энергии высокосимметричных ГЗ от угла наклона, стоит отметить, что данное вынужденное приближение не выполняется в общем случае, в особенности для ГЗ, находящихся в пространстве кристаллографических параметров вблизи высокосимметричных ГЗ — и в терминах РСУ, и с точки зрения ориентации плоскости. Однако для увеличения плотности покрытия данного пространства экспериментально установленными значениями энергии ГЗ требуется несоизмеримо большее количество данных по сравнению с тем, что доступно к настоящему моменту.

В случаях, когда проведение эксперимента сопряжено со значительными затратами времени или ресурсов, очевидной альтернативой выглядит использование вычислительных методов (компьютерного моделирования).

Компьютерное моделирование для определения энергии ГЗ было впервые применено в работах Вульфа [35–38]. В противоположность более ранним исследованиям [15], к наиболее значительным результатам данных работ стоит отнести выявление ярко выраженной зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости. Более того, диапазон изменений энергии ГЗ с фиксированной ориентацией плоскости (при вращении вокруг оси, перпендикулярной плоскости ГЗ) невелик, в то время как энергия ГЗ с различными ориентациями плоскости изменяется гораздо существеннее. Концепция, связующая доминирующее влияние ориентации плоскости на энергию ГЗ с её микроскопическим строением, вводит понятие свободного избыточного объёма. Мера “разупорядоченности”, дефектности внутренней границы раздела определяется плотностью упаковки ближайших к ГЗ атомов. Таким образом, объём, приходящийся на атом вблизи ГЗ, а точнее разница между этим объёмом и объёмом, приходящимся на атом в идеальной кристаллической решётке, коррелирует с избыточной энергией ГЗ.

Позднее с использованием молекулярно-динамического моделирования были определены энергии высокосимметричных ГЗ для четырёх металлов с ГЦК решёткой [28]. Однако представленные результаты можно назвать противоречивыми. Выявленные закономерности, касающиеся распределения ГЗ по энергии, хорошо согласуются с ранее полученными экспериментальными результатами. Так, представление разориентировки ГЗ в виде только угла поворота дает лишь общее

представление о диапазоне значений энергии; в то же время, ориентация плоскости вносит определяющий вклад, или, другими словами, диапазон значения энергии ГЗ, отличающихся только ориентацией плоскости, существенно больше соответствующего диапазона для ГЗ с фиксированной разориентировкой. Кроме того, критерий специальности ГЗ, основанный на модели РСУ, имеет крайне ограниченную область применимости; специальные свойства проявляют только ГЗ с относительно небольшими значениями параметра  $\Sigma$ .

В работе [28] также была выявлена симбатность зависимостей энергии ГЗ в различных металлах с ГЦК решёткой от их кристаллографического строения. Более того, данную закономерность можно охарактеризовать количественно — соотношение энергий ГЗ со схожей кристаллографической структурой близко к величине произведения постоянной решётки и соответствующего модуля сжатия. Это оставляет надежду на обобщение результатов экспериментальных измерений/компьютерного моделирования, проведенных для отдельного взятого материалов, на случай всего класса ГЗ в металлах со схожей кристаллографической структурой. Однако в вышеупомянутой работе в рассмотрение не были включены ГЗ, не удовлетворяющие критериям специальности в терминах РСУ или ориентации плоскости, что оставляет открытым вопрос — могут ли проявлять специальные свойства ГЗ, соответствующие неким иным критериям симметрии?

Необходимость проведения многочисленных вычислений вынуждает отказаться от идеи включения в выборку ГЗ с низкой симметрией. Исходя из размерности пространства кристаллографических параметров (5) речь идёт в лучшем случае о десятках и даже сотнях тысяч ГЗ, и это также накладывает жесткое ограничение на возможность применения данного метода для расширения набора ГЗ с достоверно установленными свойствами, прежде всего — энергией.

Благодаря наличию экспериментально определенного соотношения  $GBED(GBCD)$  для никеля стала возможной верификация результатов молекулярно-динамических расчётов путем прямого сопоставления соответствующих значений энергий [39]. Выраженная корреляция, однако, наблюдается для весьма ограниченного набора ГЗ, прежде всего для специальных ГЗ в терминах РСУ ( $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$ ). Для ГЗ с низшей симметрией результаты экспериментальных измерений и моделирования не согласуются. Более того, ни экспериментальные, ни полученные на основании моделирования значения энергии

ГЗ нельзя считать достоверными. В силу выше обозначенных особенностей метода Моравца (прежде всего — дискретизация пространства кристаллографических параметров), наибольшая ошибка в величине энергии характерна для редко встречающихся в поликристаллах ГЗ. Учитывая общую обратную зависимость между энергией ГЗ и их популяцией [8], именно границы общего типа в наибольшей степени подвержены влиянию данных факторов. А компьютерное моделирование подобных низкосимметричных ГЗ крайне затруднено большим количеством типов ГЗ и величиной элементарных ячеек таких ГЗ. Таким образом, надежный массив экспериментальных или модельных данных для зависимости энергии ГЗ от макроскопических параметров для ГЦК металлов к настоящему моменту не получен.

#### 1.1.4 Экспериментальное определение энергии ГЗ

Экспериментальное определение энергии ГЗ, как правило, сводится к рассмотрению капиллярного равновесия на границах трёх смежных фаз. Уравнение Херринга [40] описывает взаимосвязь соответствующих поверхностных натяжений:

$$\sum_{i=1}^3 \left( \vec{t}_i \gamma_i + (\vec{t}_i \times \vec{s}) \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_i} \right) = 0 \quad (2)$$

где  $\gamma_i$  — энергия ГЗ или соответствующей межфазной поверхности,  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_i}$  — производная межфазной энергии по ориентации плоскости межфазной поверхности (так называемая *вращательная компонента*),  $\vec{s}$  — линия трёхфазного контакта,  $\vec{t}_i$  — единичный вектор, перпендикулярный  $\vec{s}$  и нормали к соответствующей плоскости межфазной поверхности.

В зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся рассматриваемые фазы, выделяют два основных подхода для определения энергии ГЗ:

- Равновесие на границах раздела кристалл/кристалл/кристалл. Наиболее распространенный подход для определения энергии ГЗ, связанный с данным равновесием, предполагает восстановление значения так называемого *капиллярного вектора*  $\vec{\zeta}$  [41,42], представляющего собой векторную сумму межфазного натяжения  $\gamma_i$  и соответствующей вращательной компоненты  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_i}$ . В данной нотации приведенное выше уравнение Херринга выглядит следующим образом:

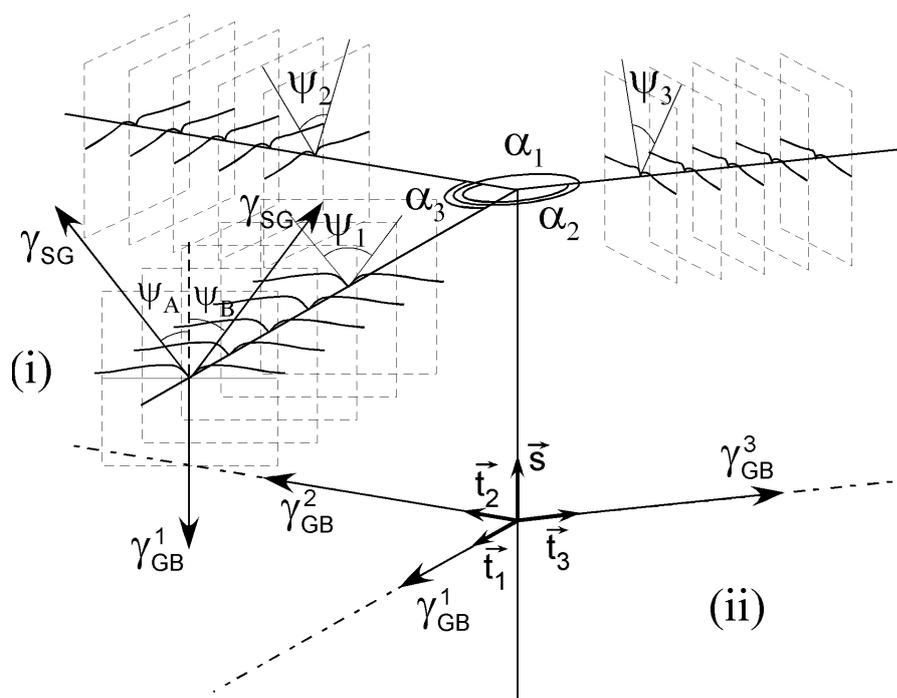
$$\left( \sum_{i=1}^3 \vec{\zeta}_i \right) \times \vec{s} = 0 \quad (3)$$

После восстановления трёхмерной структуры сети ГЗ каждому тройному стыку ставится в соответствие уравнение подобного вида. Общее количество независимых уравнений превышает количество неизвестных переменных. Чтобы привести систему к единственному решению, используется следующее приближение: 5-мерное пространство макроскопических параметров ГЗ разбивается на домены  $\Delta M$ , и в пределах каждой такой области энергия ГЗ считается постоянной. Качество работы алгоритма, очевидно, зависит от степени дискретизации (размера доменов) исходного 5-мерного пространства. Типичные значения, представляющие некий компромисс между степенью сглаживания функциональной зависимости  $GBED(GBCD)$  и необходимостью расширения экспериментальной выборки для покрытия всех доменов, составляют порядка  $10^\circ$ . Данный метод нашёл наибольшее распространение для выявления закономерностей  $GBED(GBCD)$  и успешно апробирован для широкого класса материалов [8].

- Равновесие на границах раздела кристалл/кристалл/газ. Для указанного типа равновесия в предположении об анизотропии поверхностной энергии (то есть  $\frac{\partial \gamma_1}{\partial \varphi_1}$  и  $\frac{\partial \gamma_2}{\partial \varphi_2} \cong 0$ ) полное уравнение Херринга сводится к частному случаю (упрощенной форме) — формуле Маллинза [24]:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sg} \cos \frac{\psi}{2} \quad (4)$$

где  $\gamma_{gb}$  — энергия ГЗ,  $\gamma_{sg}$  — поверхностная энергия,  $\psi$  — двугранный угол в канавке термического травления ( $\psi_A + \psi_B$  на рисунке 3). Экспериментальное определение энергии ГЗ в таком случае сводится к установлению трёхмерного профиля поверхности би-, три- или поликристаллов с помощью оптической интерферометрии или атомно-силовой микроскопии; двугранные углы получают из сечения, перпендикулярного следу соответствующей ГЗ. Было показано, что в металлах самоподобная канавка термического травления растёт пропорционально  $t^{1/4}$ , где  $t$  — время, так как скорость роста контролируется поверхностной диффузией [43–45]. Поэтому подготовка образцов для измерения включает предварительный долговременный термический отжиг при температурах, близких к температуре плавления.



**Рисунок 3.** Схема тройного стыка ГЗ и двух рассматриваемых капиллярных равновесий: (i) канавка термического травления — сечение, перпендикулярное плоскости ГЗ и свободной поверхности; (ii) линия трёхфазного контакта (кристалл/кристалл/кристалл).

В случае металлов эксперименты проводятся в вакууме, в инертной или восстановительной атмосфере с целью исключить влияние компонентов газовой фазы (в первую очередь кислорода) на величину поверхностной энергии твёрдого тела. Величина  $\gamma_{sg}$  может быть независимо измерена методом нулевой ползучести [46–48]. Для корректного применения уравнения (4) плоскость ГЗ должна быть перпендикулярна поверхности образца.

### 1.1.5 Вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие на границе раздела трёх кристаллов

Ввиду высокой размерности пространства кристаллографических параметров ГЗ, для определения энергии больших массивов ГЗ предпочтительным выглядит метод, поддающийся (частичной) автоматизации. Восстановление трёхмерной сети ГЗ с использованием серийного секционирования и последующая обработка с использованием методологии, предложенной Моравцем, позволяет получить значения энергии для тысяч ГЗ, однако в основе данного метода лежит допущение о пренебрежимо малом вкладе вращательных компонент в капиллярное равновесие.

До сих пор нет однозначных доказательств, что данное предположение является вполне обоснованным для наиболее распространенных ГЗ общего типа, даже для случая кристаллов с наиболее симметричной кристаллической структурой — ГЦК решёткой.

В работе [49] показано, что в случае нержавеющей стали марки 304 и сплава Inconel 600 алгебраическая сумма вращательных компонент не превышает 5% от значения средней энергии и их необходимо учитывать только для малоугловых ГЗ. Однако чаще всего вращательные компоненты исключают из рассмотрения при анализе капиллярного равновесия в три- [29] и поликристаллах [50,51] по умолчанию, полностью игнорируя даже принципиальную возможность их вклада. Тем не менее, согласно имеющимся данным, высокие значения вращательных компонент характерны для отдельных типов ГЗ, присутствующих в би- [52] и поликристаллах [53] алюминия.

Для ГЗ в меди имеются противоречивые данные по вкладу вращательных компонент в капиллярное равновесие по линии тройного стыка. Работа [54] к настоящему моменту остается единственной, где совместно произведено измерение двугранных углов в канавках термического травления и двугранных углов в тройных стыках. Согласно представленным данным, значения энергии ГЗ, полученные двумя методами, согласуются в пределах экспериментальной погрешности, что делает вполне правомерным предположение о малых значениях вращательных компонент для соответствующих ГЗ. Однако данное заключение по-прежнему остается не подтвержденным для ГЗ общего типа, присутствующих в реальных поликристаллах, для которых релаксация ГЗ затруднена в силу пространственных ограничений. С другой стороны, в диссертационной работе [55] на образцах тонкой медной проволоки, имеющей бамбуковую структуру (последовательно стыкующиеся зёрна, диаметр которых совпадает с толщиной проволоки) было показано, что ГЗ значительно отклоняются от нормальной к оси проволоки ориентации. Расчёт для нескольких десятков ГЗ показал, что вращательные компоненты составляли до 50% от величины энергии ГЗ.

### **1.1.6 Построение аппроксимирующих функций для прогнозирования энергии ГЗ в ГЦК металлах**

Число ГЗ с достоверно установленной энергией к настоящему моменту несоизмеримо меньше числа, необходимого для полного описания их структурного разнообразия. С практической точки зрения представляет интерес определение энергии ГЗ, присутствующих в реальных поликристаллах, без непосредственного экспериментального измерения, основываясь исключительно на кристаллографическом строении ГЗ, в абсолютном большинстве случаев — только макроскопическом. С точки зрения многообразия ГЗ в конкретном поликристалле такую задачу можно

сформулировать как сопоставление двух распределений ГЗ — характеристического и энергетического:  $GBCD \rightarrow GBED$ . Установление такой взаимосвязи на базе относительно простых аналитических, физически интерпретируемых соотношений оказалось успешным для отдельных подмножеств ГЗ, чаще всего — высокосимметричных. Однако неудачи на пути построения универсальной модели вынудили на определенном этапе сомневаться в принципиальной возможности существования подобных общих закономерностей [16]. Более того, высокая размерность пространства кристаллографических параметров вынуждает разбивать его на отдельные подмножества, чаще всего интерпретируемые в терминах разориентировки и ориентации плоскости (наглядное представление), но по сути не имеющие физической интерпретации с точки зрения локальной структуры ГЗ. Дополнительные затруднения также вызывают микроскопические степени свободы; так, макроскопически идентичные ГЗ могут существенно отличаться свойствами [23,56,57].

Тем не менее, предпринимались попытки использовать доступные выборки ГЗ (с известными значениями энергии) для построения аппроксимирующих функций, которые позволили бы определить энергию произвольной ГЗ. Наиболее значимой представляется работа [58], в которой в качестве опорных данных использовались результаты молекулярно-динамического моделирования, проведенного для 388 высокосимметричных ГЗ в четырех металлах с ГЦК решёткой [28]: Al, Au, Cu и Ni. Предложенный подход базируется на иерархической интерполяции функций с малой размерностью (начиная с одномерных) на подпространства с большей размерностью вплоть до полного 5-мерного пространства кристаллографических параметров ГЗ.

В качестве опорных данных использовалось несколько серий высокосимметричных ГЗ в терминах РСУ и ориентации плоскости. В рамках одной серии ГЗ отличались лишь одним кристаллографическим параметром из 5, для создания одномерной аппроксимирующей функции для диапазона углов разориентировки  $[\theta_{min}, \theta_{max}]$  использовалась обобщенная модель Рида-Шокли, предложенная Вульфом [59]:

$$f(\theta; \theta_{min}; \theta_{max}; a) = \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{\theta - \theta_{min}}{\theta_{max} - \theta_{min}}\right) \left(1 - a \log \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{\theta - \theta_{min}}{\theta_{max} - \theta_{min}}\right)\right) \quad (5)$$

Кроме того, в уравнение входит свободный параметр  $a$ , не имеющий чёткой физической интерпретации.

Как отмечают сами авторы, выбор одномерной интерполяционной функции является произвольным, и для рассмотренного набора классов кривых (включая полиномы и тригонометрические функции) были получены схожие результаты с точки зрения качества аппроксимации исходных данных. Таким образом, предложенная аппроксимирующая функция для нахождения энергии произвольной ГЗ в одном из 4 металлов с ГЦК решёткой является многопараметрической и в качестве опорных данных использует крайне ограниченный набор высокосимметричных ГЗ.

Основной вывод, который можно сделать на основании вышеизложенных данных — несмотря на то, что наличие взаимосвязи между энергией и макроскопическими параметрами строения ГЗ представляется большинству исследователей очевидным, эта взаимосвязь для ГЦК металлов в общем виде пока не установлена. Эффективные аппроксимирующие алгоритмы, позволяющие покрыть 5-параметрическое пространство параметром уже разработаны, но надежные опорные данные в проанализированной литературе отсутствуют.

## 1.2 Зернограничные фазы

В предыдущей главе мы не рассматривали фазовую природу ГЗ, приравнивая их к некоей математической абстракции — двумерной границе, разделяющей две объёмные фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Однако многочисленные наблюдения, проведенные на протяжении нескольких десятков лет, заставили подойти более тщательно к изучению данного вопроса. В результате изменения термодинамических параметров системы возможно значительное изменение свойств поликристаллических материалов, которые нельзя увязать с фазовыми переходами в объёмных фазах. Это является одним из явных подтверждений определяющей роли внутренних границ раздела для функционального поведения материалов — структурные (химические) превращения, происходящие с ГЗ, значимо влияют на макроскопические характеристики материала. К определенному моменту исследователи предложили рассматривать ГЗ как (псевдо)фазы [60,61].

В рамках этих представлений ЗГФП (то есть преобразование одной зернограничной фазы в другую) можно рассматривать в качестве аналога классических фазовых переходов, характерных для объёмных фаз. Значимое отличие заключается в самой природе ГЗ. В противоположность объёмным фазам, внутренним границам раздела в твёрдом теле присущи структурная и химическая неоднородность, то есть градиенты соответствующих свойств, будь то химический состав, значения термодинамических параметров внутри фазы или атомарная структура. Таким образом, ГЗ представляют собой (псевдо)фазу, которая не удовлетворяет классическому определению Гиббса. Тем не менее, подобные образования могут находиться в термодинамическом равновесии со смежными трёхмерными фазами, и для их идентификации в англоязычной литературе используется понятие *grain boundary complexions* [62–68]. В дальнейшем изложении данный термин считается эквивалентным ЗГФ.

Стоит отметить, что введение и широкое распространение понятия *grain boundary complexions* было главным образом обусловлено экспериментальным наблюдением различных состояний ГЗ [66]. Описание всего многообразия ЗГФ в рамках одной концепции способствовало знакомству с ней широкой аудитории материаловедов, что, в свою очередь, обогатило её новыми идеями о возможном практическом применении ЗГФ [69–75]. Однако представления о ГЗ как отдельных (псевдо)фазах появились задолго до этого. Харт выдвинул предположение [60,76], что именно изменение

микроскопического состояния ГЗ, то есть ЗГФП, является причиной отпускной хрупкости стали. И только за неимением аналитических методов необходимого разрешения данная гипотеза не получила экспериментального подтверждения. В дальнейшем развитие именно микроскопии высокого разрешения, а позднее — и вычислительных методов, привело к подтверждению существования ЗГФ и ЗГФП, а также к прогрессу в понимании их уникальных свойств.

### **1.2.1 Зернограничные фазовые переходы — общие представления**

Фундаментальной термодинамической величиной, характеризующей ГЗ, является ее удельная избыточная свободная энергия (далее — энергия ГЗ), которая равна работе, необходимой для образования единицы поверхности внутренней границы раздела в ходе обратимого изотермического процесса. В общем случае, энергия ГЗ зависит от термодинамических параметров (температуры, давления, химического потенциала и т.д.) смежных объёмных фаз и самой ГЗ. Кроме того, как было показано выше, энергия ГЗ зависит от кристаллографических параметров её строения (5 макроскопических + 4 микроскопических [78]). По аналогии с объёмными фазами можно утверждать, что ЗГФП первого рода происходит при скачкообразном изменении энергии ГЗ с изменением одного из вышеперечисленных параметров.

Разнообразие параметров, в результате изменения которых могут произойти ЗГФП, а также природы превращений, происходящих при этом с ГЗ, приводит к довольно контринтуитивному заключению — двумерные (псевдо)фазы демонстрируют гораздо большее структурное разнообразие, чем объёмные фазы. К фазовым переходам, присущим ЗГФ, относятся переходы типа “специальная ГЗ – ГЗ общего типа” [77], фасетирования [79–82] и потери огранки [82–85], (пред)смачивания [86–94] и (пред)плавления [62,95–98].

### **1.2.2 Зернограничные фазовые переходы в однокомпонентных системах “специальная ГЗ – ГЗ общего типа”**

Первые экспериментальные результаты, свидетельствующие об отличии в различных ГЗ скорости диффузии, их энергии и подвижности пытались интерпретировать прежде всего в рамках наиболее распространенной (и разработанной) на тот момент структурной теории ГЗ — модели РСУ. Действительно, зачастую ГЗ с низким значением параметра  $\Sigma$ , то есть с высокой плотностью совпадающих узлов в смежных

кристаллических решётках, имеют свойства, существенно отличные от свойств большинства других ГЗ “общего типа”.

В геометрическом смысле, образование РСУ возможно при строго определенном взаимном положении кристаллических решёток, и даже при бесконечно малом отклонении (например, изменении угла разориентировки) РСУ полностью разрушается. Однако согласно экспериментальным данным [77], ГЗ сохраняют специальные свойства в некоторой конечной области кристаллографических параметров строения ГЗ, при чём размер данной области зависит от нескольких факторов, в том числе от термодинамических параметров смежных объёмных фаз и строения самой ГЗ (значение параметра  $\Sigma$ ). Исторически свойства ГЗ рассматривали чаще всего как функцию её разориентировки (а не ориентации плоскости, например), поэтому обычно под границами области существования ГЗ со специальными свойствами подразумевают соответствующий угловой диапазон разориентировки. Кроме того, специальные ГЗ в терминах РСУ в общем случае проявляют специальные свойства лишь в ограниченном диапазоне температур.

Таким образом, фазовый переход “специальная ГЗ – ГЗ общего типа” возможен как с изменением макроскопических параметров строения ГЗ (чаще всего — разориентировки), так и температуры.

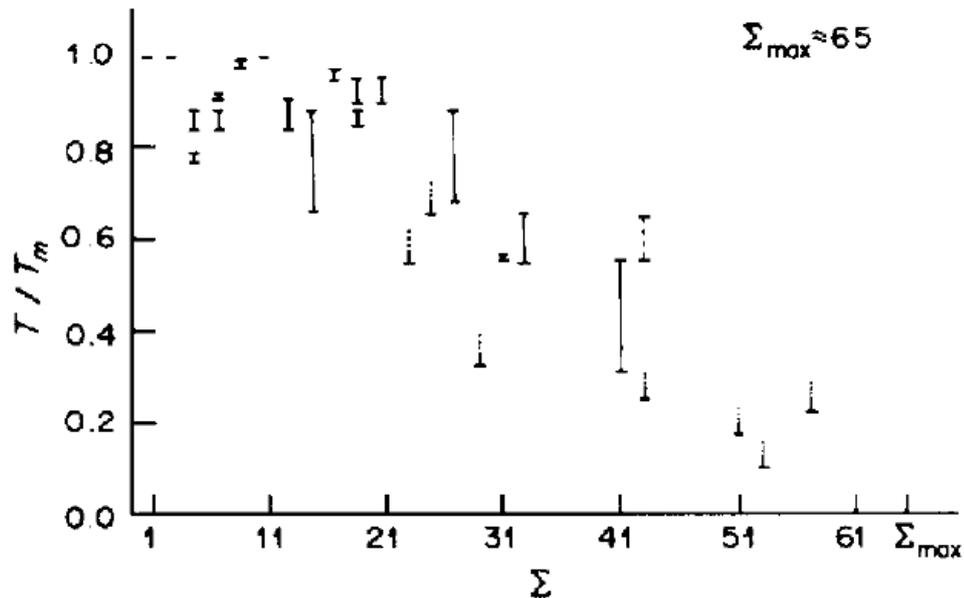
В работе [77] собраны и интерпретированы все имеющиеся на момент публикации данные о специальных и общих ГЗ. Разительное отличие ГЗ со специфической разориентировкой от ГЗ общего типа было зафиксировано множеством (главным образом — косвенных) методов, среди них:

- Метод припекания шариков [22,99–101], основанный на вкладе внутренних границ раздела в капиллярные равновесия. Металлические монокристаллические шарики, нанесенные на монокристаллическую подложку и случайно ориентированные относительно неё, свободно вращаются в направлении уменьшения энергии ГЗ в процессе обжига. Движущей силой выступает градиент энергии ГЗ по разориентировке  $\frac{\partial \gamma_{gb}}{\partial \theta}$ . Если шарики с определенной ориентацией относительно подложки встречаются после термической обработки гораздо чаще остальных, то, вероятнее всего, ГЗ с соответствующим строением имеют пониженную энергию, то есть относятся к специальным. Помимо своего основного назначения, данный метод

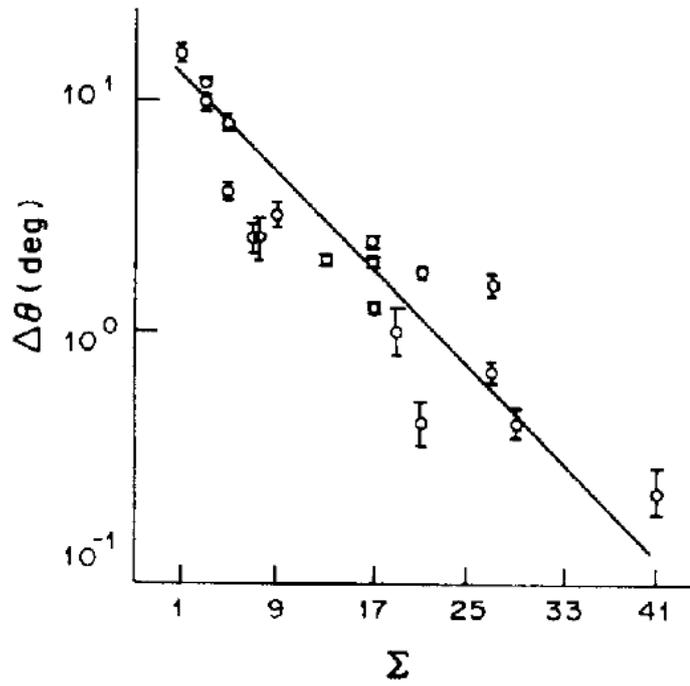
так же служит доказательством существенного вклада вращательных компонент в капиллярное равновесие.

- Методы, связанные с определением энергии ГЗ [18,102], коэффициентов диффузии [103,104] и подвижности [105–107], микротвердости [108] и межкристаллитной коррозии [109] как функции кристаллографического строения ГЗ.
- Отдельная группа прямых экспериментальных методов с применением электронной микроскопии и электронографии [108,110–116].

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости гомологической температуры (отношение температуры, при которой проводились эксперименты, к температуре плавления) для фазового перехода “специальная ГЗ – ГЗ общего типа”, а также угловой диапазон существования специальных ГЗ как функция параметра  $\Sigma$ . Для обеих закономерностей стоит выделить общий момент — более симметричные ГЗ (с меньшим значением  $\Sigma$ ) существуют в более широком диапазоне термодинамических параметров. Этот результат согласуется с критерием Брендона, который описывает зависимость ширины области существования специальных свойств от плотности узлов РСУ [13,14].



**Рисунок 4.** Приведенная температура ЗГФП “специальная ГЗ – ГЗ общего типа” как функция параметра  $\Sigma$  (обратной плотности совпадающих узлов) [77].



**Рисунок 5.** Угловой диапазон (“область существования”) специальных ГЗ как функция параметра  $\Sigma$  (обратной плотности совпадающих узлов) [77].

### 1.3 Определение энергии границ раздела кристалл/расплав в металлических системах

Процессы, сопутствующие кристаллизации из расплава, во многом определяют структуру (размер зёрен, их взаимную ориентацию и т.п.) формирующихся поликристаллических материалов и дендритных образований. Экспериментальное исследование границ раздела расплав/кристалл затруднено по ряду причин, среди прочего проблемы связаны с необходимостью измерений при высоких значениях температуры. В весьма ограниченном ряде работ были проведены *in situ* наблюдения процессов кристаллизации для случая прозрачных материалов (с использованием оптической микроскопии [117,118]) и металлических систем (с применением дифракции синхротронного излучения [119–121]).

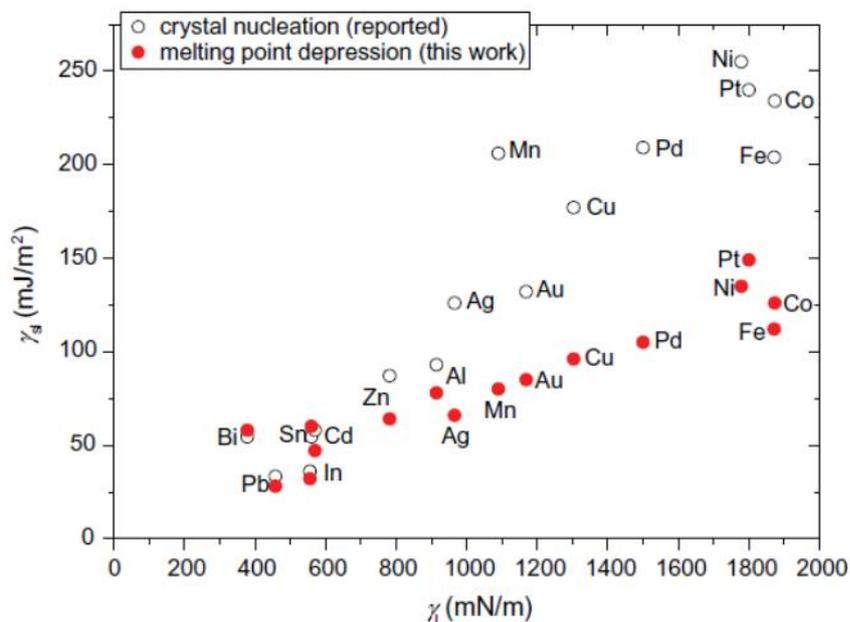
#### 1.3.1 Экспериментальное определение межфазной энергии на границе кристалл/расплав в металлических системах

Однокомпонентные системы. В литературе обсуждается четыре основных группы экспериментальных методов определения избыточной свободной межфазной энергии на границе металла с собственным расплавом, которые основаны на исследовании: (1) кинетики гомогенного зародышеобразования, (2) снижения температуры плавления частиц, (3) смачивания собственным расплавом, (4) процесса травления ГЗ расплавом. Наибольшее количество данных было получено первым методом. При экспериментальном определении межфазной энергии кристалл/расплав в однокомпонентной системе непосредственно определить размер критического зародыша не удастся, поэтому Турнбуллом [122] был разработан метод, основанный на регистрации максимального переохлаждения расплава в условиях гомогенного зародышеобразования. Кинетическая теория зародышеобразования позволяет связать переохлаждение ансамбля изолированных микрокапель расплава, при котором скорость формирования зародышей новой фазы резко возрастает, с величиной межфазной энергии. Вариантом этого метода является методика, базирующаяся на измерении времени до начала кристаллизации индивидуальных капель, в зависимости от переохлаждения. Для большинства металлов величину межфазной энергии  $\gamma_{SL}$ , полученную методом гомогенного зародышеобразования, можно оценить исходя из эмпирического выражения:

$$\gamma_{SL} = 0,065(\pm 0,001)\Delta H_m V_m^{-\frac{2}{3}} \quad (6)$$

где  $\gamma_{SL}$  выражена в мДж/м<sup>2</sup>,  $\Delta H_m$  — теплота плавления в Дж/моль,  $V_m$  — мольный объём в см<sup>3</sup>/моль [123]. Для меди такая оценка дает величину межфазной энергии около 230 мДж/м<sup>2</sup>.

Альтернативная методология заключается в определении размерной зависимости температуры плавления сферических частиц. Она базируется на предположении о формировании на начальной стадии плавления жидкого слоя на поверхности частицы. В работе [124] был проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по снижению температуры плавления с размером частиц и сделана оценка межфазной энергии кристалл/расплав для ряда металлов (рисунок 6). Эта оценка существенно ниже полученной методом гомогенной нуклеации. Так, для меди получено значение менее 100 мДж/м<sup>2</sup>.

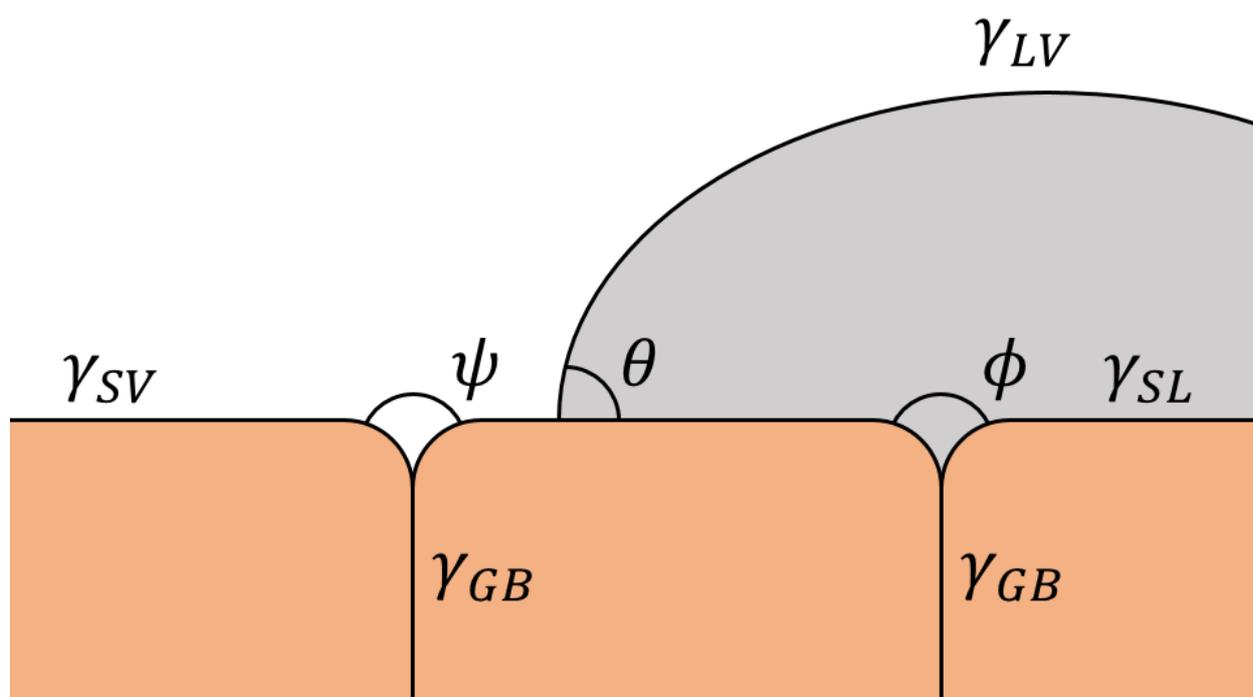


**Рисунок 6.** Межфазная энергия на границе раздела кристалл/расплав, определенная методами гомогенного зародышеобразования и уменьшения температуры плавления [124].

Метод смачивания собственным расплавом базируется на измерении краевого угла смачивания кристаллической подложки собственным переохлаждённым расплавом или в процессе роста кристаллической затравки из расплава в присутствии градиента температуры. Для ГЦК металлов обычно получают углы смачивания в диапазоне 0–10° [125,126]. Результаты интерпретируются в рамках уравнения Юнга, то есть межфазная энергия вычисляется как разница между поверхностными энергиями кристалла и расплава. Несмотря на наглядность метода, точность определения межфазной

энергии довольно низкая — поверхностная энергия кристалла на порядок больше и определяется независимым методом (нулевая ползучесть) с погрешностью не менее 10%, что дает ошибку порядка 100% для межфазной энергии.

Многокомпонентные системы. В отличие от однокомпонентных систем, для определения межфазной энергии кристалл/расплав в многокомпонентных металлических системах существует ограниченное число экспериментальных подходов. Практический интерес представляют две методологии: метод многофазного [127] и полного равновесия [128]. В методе многофазного равновесия рассматриваются капиллярные равновесия вдоль линий трёхфазного контакта в трёхфазной системе поликристалл/расплав/газовая фаза (рисунок 7).



**Рисунок 7.** Многофазное капиллярное равновесие для системы поликристаллическое твёрдое тело — расплав.  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{GB}$  — межфазная энергия кристалл/расплав, поверхностная энергия твёрдого тела, поверхностная энергия расплава, энергия ГЗ.

Предполагается, что химический потенциал всех компонентов в этих фазах равен. Непосредственно измеряются равновесный краевой угол смачивания плоской твердой подложки расплавом  $\theta$  и двугранные углы в канавках термического травления ГЗ расплавом  $\phi$  и газовой фазой  $\psi$ . Комбинируя условия установления капиллярного равновесия:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \frac{\cos(\psi/2)}{\cos(\phi/2) - \cos(\psi/2)} \quad (7)$$

Поверхностное натяжение расплава может быть достаточно точно определено по форме капли или методом максимального давления в пузырьке. Необходимо отметить трудоёмкость этого метода, вследствие чего им было исследовано всего лишь около десятка бинарных металлических систем [123]. В системах эвтектического типа термодинамически устойчивая межфазная поверхность существует в температурном диапазоне от эвтектической температуры до температуры плавления тугоплавкого компонента, межфазная энергия как правило уменьшается с ростом температуры и достигает значений, характерных для однокомпонентной системы на основе тугоплавкого компонента при максимальной температуре.

Метод полного равновесия основан на рассмотрении капиллярного равновесия капли на поверхности образца с учётом возможности изменения формы подложки под каплей. Для анализа соотношения между межфазной энергией на границе раздела кристалл/расплав и поверхностным натяжением расплава применяется уравнение, известное как “треугольник Неймана” [129], которое легко получить для двух несмешивающихся жидкостей:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (8)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — двугранные углы между поверхностью жидкость/газ и твердое жидкость и горизонталью по линии трёхфазного контакта соответственно. Этот метод имеет ряд существенных ограничений: (1) материал подложки должен хорошо растворяться в жидкой фазе, (2) для капель миллиметрового размера время установления полного равновесия для типичной металлической системы оценивается в несколько лет [130], поэтому локальная конфигурация на линии трёхфазного контакта может сильно отличаться от равновесной [131]. Это приводит к значительным ошибкам при практическом использовании этого метода и ограничивает его применение. К настоящему моменту удалось исследовать несколько двойных систем [128,132,133].

### 1.3.2 Вычислительные методы определения межфазной энергии кристалл/расплав

При изучении границ раздела в конденсированных системах — ГЗ и границ жидкость/твердое тело — наблюдается ряд общих методологических особенностей. В частности, в обоих случаях активно применяются современные вычислительные методы как альтернатива экспериментальным исследованиям. К наиболее распространенным методам стоит отнести молекулярную динамику и модели фазового поля. Молекулярно-

динамическое моделирование относится к числу наиболее развитых методик компьютерного эксперимента, которая в данном случае применима для изучения поведения внутренних границ раздела на атомарном уровне на относительно небольших временных масштабах (по сравнению с моделями фазового поля). Кроме того, с помощью молекулярной динамики можно получить значения физико-химических свойств (температура плавления, плотность, поверхностная энергия и ее анизотропия), ценные сами по себе и характеризующие границу раздела, и которые могут быть полезны при использовании моделей фазового поля, и их верификации для систем размером порядка нескольких нанометров [134–137]. Широкое использование молекулярно-динамического моделирования для исследования процессов, происходящих на межфазной границе кристалл/расплав, стало возможным во многом благодаря развитию вычислительных мощностей и применению графических процессоров. К настоящему моменту стало возможным проведение моделирования процессов гомогенного зародышеобразования для систем субмикронного размера, содержащих миллиарды атомов [138].

Как и в случае ГЗ, для границы раздела расплав/кристалл основной характеристикой является удельная избыточная свободная межфазная энергия. Данная величина не может быть получена непосредственно из моделирования, для ее определения было предложено несколько методик.

Метод критического зародыша. Основой метода критического зародыша является (как это следует из названия) классическая теория зародышеобразования [139]. В рамках данной теории, изменение энергии Гиббса в результате формирования сферического зародыша радиусам  $r$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (9)$$

где  $\Delta G_V$  это разница энергий Гиббса, приходящаяся на единичный объём кристалла и расплава, и приблизительно равная:

$$\Delta G_V \cong L_V \frac{\Delta T}{T_M} \quad (10)$$

где  $L_V$  — скрытая теплота плавления, приходящаяся на единицу объёма,  $\Delta T$  — величина переохлаждения. Стоит отдельно отметить, что в уравнении (10) не учитываются размерные эффекты, влияющие на величину межфазного натяжения на нанометровом

масштабе. Влияние размера критического зародыша представимо в виде выражения, предложенного в работе [140]:

$$\gamma_{SL} = \frac{\gamma_0}{1 + 2\delta/r} \quad (11)$$

где  $\gamma_0$  — межфазная энергия плоской поверхности,  $\delta$  — характеристический параметр [141] с размерностью [м], по порядку величины равный, как правило, нескольким нанометрам [142,143]. Исходя из вышеприведенных уравнений, следующее выражение определяет размер зародыша  $r^*$  при температуре  $T$ :

$$T = T_M - 2\gamma_0 \frac{T_M}{L_V} \left( \frac{1}{r^*} - \frac{\delta}{r^{*2}} \right) \quad (12)$$

Если критический зародыш достаточно велик ( $r^* \gg a$ , где  $a$  — постоянная кристаллической решётки), уравнение (12) приобретает вид:

$$r^* = \gamma_0 \frac{T_M}{L_V} \frac{1}{\Delta T} \quad (13)$$

Метод капиллярных волн. В общем случае, профиль поверхности можно представить в виде одномерной функции от координаты  $x$  в псевдодвухмерной ячейке размером  $W \times b$ . Исходя из теоремы о равномерном распределении [144], частотный спектр флуктуаций представим следующим образом:

$$\langle |A(k)|^2 \rangle = \frac{k_B T_M}{bW(\gamma + \gamma^{**})k^2} \quad (14)$$

где  $A(k)$  — амплитуда  $k$ -ой моды разложения Фурье,  $\gamma + \gamma^{**}$  — межфазная жесткость:

$$\gamma + \gamma^{**} = \gamma_{SL} + \frac{d^2 \gamma_{SL}}{d\theta^2} \Big|_{\theta=0} \quad (15)$$

где  $\theta$  — угол между усредненным и мгновенным значением.

Значение межфазной энергии и ее анизотропии представимо в виде [145]:

$$\gamma(n) = \gamma_0 \left[ 1 + \varepsilon_1 \left( \sum_i n_i^4 - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left( 3 \sum_i n_i^4 + 66n_1^2 n_2^2 n_3^2 - \frac{17}{7} \right) \right] \quad (16)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — проекции нормали к межфазной поверхности на оси  $x, y, z$ , соответственно,  $\gamma_0$  — усредненное значение межфазной энергии по всем направлениям,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — параметры, характеризующие анизотропию межфазной энергии.

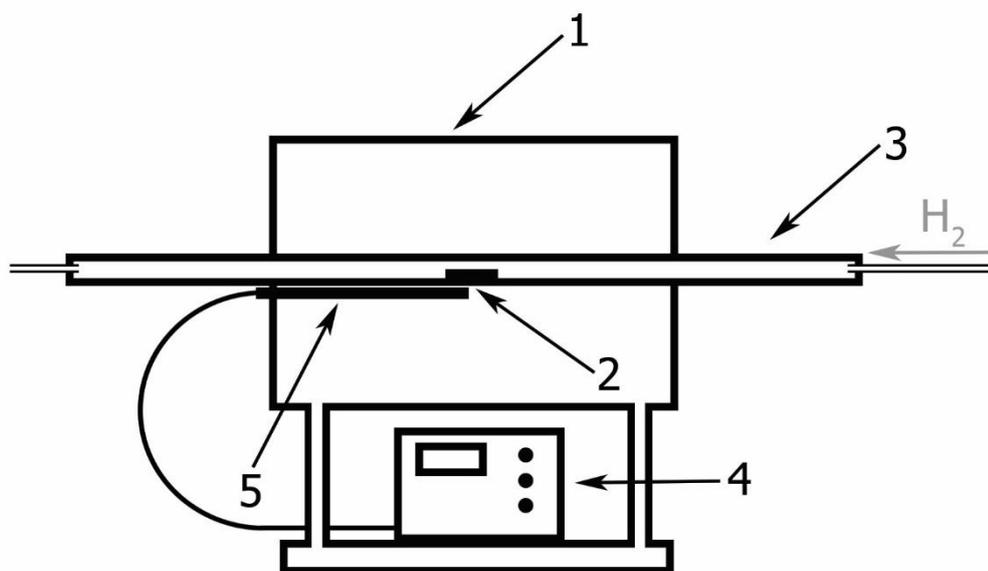
Для определения энергии методом капиллярных волн, как правило, требуются большие ячейки моделирования по сравнению с другими методами. Кроме того,

определение положения межфазной границы является неоднозначным моментом и в большой степени зависит от выбранного структурного параметра.

## 2 Материалы и методы

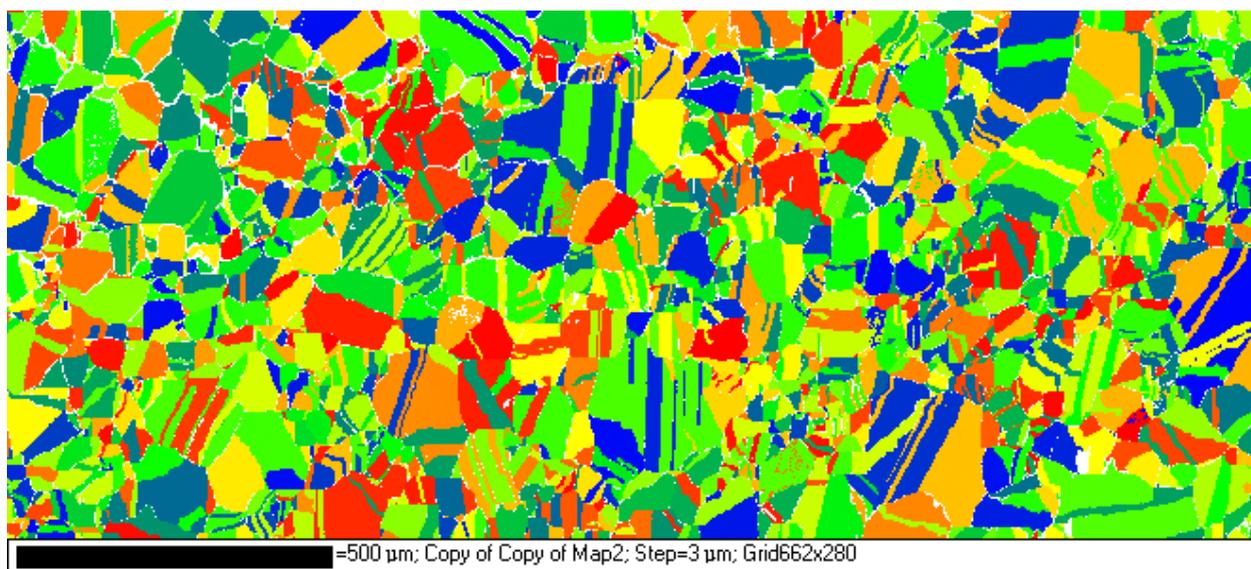
### 2.1 Определение геометрических характеристик и энергии ГЗ в поликристаллической медной фольге

В качестве объекта исследований использовали поликристаллическую медную фольгу (толщина — 18 мкм, 99,997% Cu), полученную электролитическим осаждением. Диски диаметром 3 мм промывали в ацетоне, затем помещали на корундовую подложку под медный колпачок, неплотно прилегающий к подложке (для уменьшения испарения с поверхности образца), и отжигали в трубчатой печи (рисунок 8), в кварцевой трубке при температуре 1273 К в течение 6 ч в атмосфере водорода (технический марки А). Температуру регистрировали хромель-алюмелевой термопарой, с использованием программного терморегулятора ТРМ251. Температуру линейно повышали от комнатной до экспериментальной в течение 15 мин, затем поддерживали постоянной. Отклонение от заданного значения не превышало 0,3°К. После окончания эксперимента кварцевую трубку с образцами выводили из горячей зоны и охлаждали в потоке холодного воздуха.



**Рисунок 8.** Схема экспериментальной установки: 1 — трубчатая печь; 2 — образец; 3 — кварцевая трубка; 4 — терморегулятор; 5 — никель-хромовая термопара.

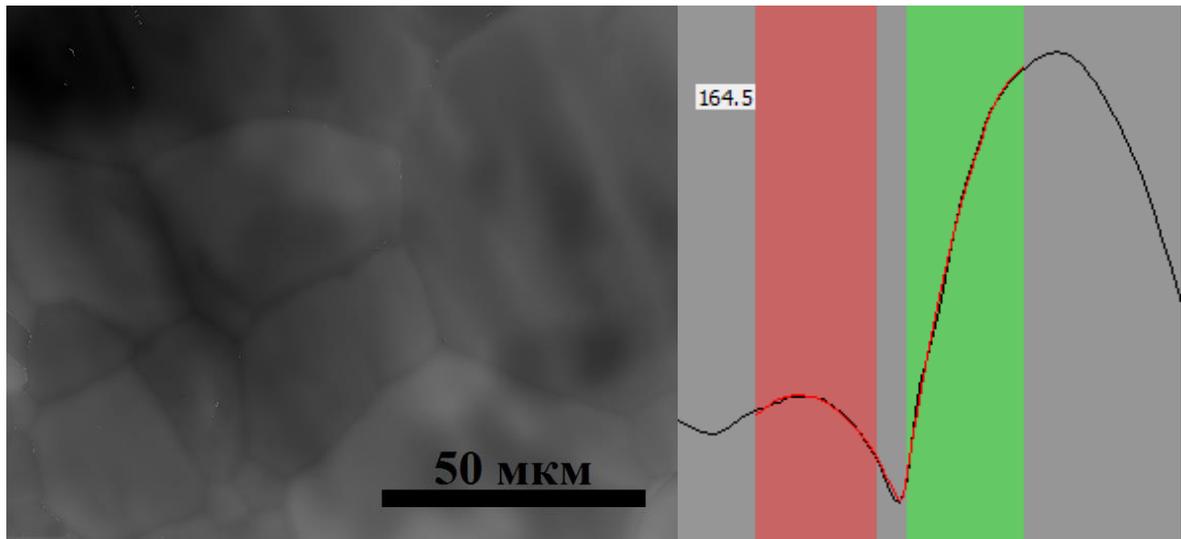
Для установления ориентации зёрен в поликристаллической медной фольге использовали автоматический анализатор дифракции отраженных электронов (EBSD), смонтированный на базе растрового электронного микроскопа JSM-840A; анализ проводили с ускоряющим напряжением 20 кВ (источник электронов — вольфрамовая нить), с фокусным расстоянием 15 мм. Разрешение (размер пикселя на карте ориентации зёрен) составило 3–5 мкм (рисунок 9).



**Рисунок 9.** Участок поверхности медной фольги, исследованной методом дифракции отраженных электронов.

Для изучения геометрии канавок термического травления использовали оптический микроинтерферометр МИИ-4 системы Линника. Принцип метода заключается в определении разницы оптического пути монохроматического когерентного излучения (лазерный луч) при отражении от исследуемой поверхности и поверхности сравнения (высококачественного зеркала). По изменению интенсивности полученного в результате интерференции луча возможно определение разницы высот между соседними точками. Выбранная площадка поверхности образца сканируется указанным способом и фотоизображение интерференционной картины  $I(x, y)$  преобразуется в трёхмерный профиль поверхности  $z(x, y)$  (рисунок 10).

Для расчёта энергии индивидуальной ГЗ проводилось измерение углов в канавках термического травления в 5 различных участках, полученные значения усреднялись. Измерения проводили на расстоянии более 5 микрон от точки выхода линии тройного стыка на поверхность, для того, чтобы избежать влияния тройного стыка на капиллярное равновесие. Углы в тройных стыках определялись исходя из измерений углов между следами ГЗ, выходящих на поверхность образца. В результате длительной термической обработки плоскости ГЗ приобрели ориентацию, близкую к перпендикулярной относительно поверхности образца, поэтому полученные значения углов можно считать равными истинным двугранным углам.



**Рисунок 10.** Слева: Участок поверхности медной фольги, представленный в 256 градациях серого, соответствующих высоте  $h(x, y)$ . Наиболее темные участки – ГЗ. Справа: профиль сечения поверхности плоскостью, перпендикулярной следу ГЗ. Красная и зеленая вертикальные полосы соответствуют участкам поверхности, аппроксимируемым двумя параболой. В левом верхнем углу — значение двугранного угла.

Ориентация плоскости ГЗ относительно лабораторной системы координат задавалась направлением следа ГЗ, выходящего на поверхность, в предположении о перпендикулярности плоскости ГЗ и поверхности образца, и, как следствие, возможности задания единичного вектора нормали к плоскости ГЗ двумя координатами —  $x$  и  $y$  ( $z = 0$ , плоскость  $xy$  параллельна поверхности образца).

## 2.2 Кристаллографическое представление ГЗ

Для геометрического описания разориентировки существует несколько равноценных подходов. Наибольшее распространение приобрело описание с помощью углов Эйлера  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ . Недостатком данного метода является нелинейность пространства и возникновение неопределенности при  $\Phi \rightarrow 0$ . Разориентировка также может быть представлена осью  $\langle uvw \rangle$  и углом поворота вокруг данной оси. Это так называемое описание с помощью пары ось-угол. Аналогично, направление вектора Родригеса определяется осью поворота, модуль равняется тангенсу половинного угла поворота. Все эти определения приводятся к матрице разориентировки.

Три угла Эйлера  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  соответствуют следующим поворотам, выполняемым последовательно:

- $\varphi_1$  — поворот координатной системы, связанной с элементарной ячейкой кристалла, против часовой стрелки вокруг оси  $Z$  лабораторной системы координат;
- $\Phi$  — поворот вокруг оси  $x$ , принадлежащей системе координат элементарной ячейки кристалла;
- $\varphi_2$  — поворот вокруг оси  $z$ , принадлежащей системе координат элементарной ячейки кристалла.

Трём вышеуказанным поворотам соответствуют следующие матрицы:

$$m_1 = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 & 0 \\ \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$m_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & -\sin \Phi \\ 0 & \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (18)$$

$$m_3 = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & -\sin \varphi_2 & 0 \\ \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Матрица ориентации  $M$  кристалла в конечном виде представима как произведение матриц, соответствующих трем поворотам:

$$M = m_1 m_2 m_3 = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\cos \varphi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (20)$$

Разориентировка  $M_R$  между смежными кристаллами определяется следующим соотношением:

$$M_R = M_1 M_2^{-1} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \quad (21)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — матрицы ориентации первого и второго кристаллов в лабораторной системе координат. Угол разориентировки  $\theta$  равен:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{M_{11} + M_{22} + M_{33} - 1}{2} \right) \quad (22)$$

Кроме того, разориентировка представима в форме кватерниона вращения  $q = [q_1, q_2, q_3, q_4]$ , компоненты которого связаны с матрицей разориентировки следующим образом [146]:

$$q_1 = \frac{M_{32} - M_{23}}{2\sqrt{M_{11} + M_{22} + M_{33} + 1}} \quad (23)$$

$$q_2 = \frac{M_{13} - M_{31}}{2\sqrt{M_{11} + M_{22} + M_{33} + 1}} \quad (24)$$

$$q_3 = \frac{M_{21} - M_{12}}{2\sqrt{M_{11} + M_{22} + M_{33} + 1}} \quad (25)$$

$$q_4 = \frac{\sqrt{M_{11} + M_{22} + M_{33} + 1}}{2} \quad (26)$$

Коэффициенты кватерниона вращения также представимы в виде сочетания ось-угол вращения:

$$q_1 = d_1 \sin \frac{\theta}{2}, q_2 = d_2 \sin \frac{\theta}{2}, q_3 = d_3 \sin \frac{\theta}{2}, q_4 = \cos \frac{\theta}{2} \quad (27)$$

где  $d_1, d_2, d_3$  — координаты оси поворота в лабораторной системе координат. Из данных выражений с помощью элементарных преобразований находится угол разориентировки  $\theta$ .

В силу высокой симметрии значения угла разориентировки для кристаллов с кубической сингонией лежат в диапазоне  $0-62,8^\circ$  [147], вместо стандартных  $0-180^\circ$ . По этой же причине одна и та же разориентировка в случае кубических кристаллов представима 24 способами, связанными преобразованиями, которые принадлежат данной группе симметрии:

$$X = M^s X \quad (28)$$

где  $X$  — произвольная ось,  $M^S$  — матрица операции симметрии, принадлежащей данной группе симметрии. Таким образом, любой угол разориентировки  $\theta$  сводим к значению, лежащему в диапазоне  $0-62,8^\circ$ . Для этого на матрицу разориентировки  $M_R$  действуют матрицами  $M^S$ , соответствующими операциям симметрии, находят угол разориентировки описанным выше способом. Последовательность действий повторяют до тех пор, пока получаемый угол разориентировки не будет лежать в необходимом интервале значений.

### 2.2.1 Индекс $\Sigma$ и угол отклонения от РСУ

В рамках модели РСУ ГЗ считается специальной, если ее разориентировка соответствует особым значениям угла поворота и положению оси поворота. При таких значениях разориентировки возникает подрешётка, образованная совпадающими узлами решёток обоих зёрен — РСУ. Характеристикой совпадения решёток служит величина, равная обратной объёмной плотности совпадения —  $\Sigma$ . К специальным в рамках данной модели относятся ГЗ, для которых значение  $\Sigma$  не превышает заданного значения.

Реальная ГЗ редко характеризуется идеальной разориентировкой, при экспериментальном определении ориентации зёрен в металлах (в частности, методом дифракции отраженных электронов) неизбежно возникает ошибка, связанная с деформацией решётки зёрен и размытием псевдо-линий Кикучи (при деформации поверхностного слоя). Важным параметром является величина отклонения данной разориентировки от идеальной, которую принято выражать через минимальный угол поворота  $\nu$ , совмещающий данную разориентировку с идеальной.

Для нахождения  $\nu$  производится следующая процедура. Коэффициенты кватерниона вращения  $q = [q_1, q_2, q_3, q_4]$ , соответствующего ориентации соседних зёрен, нормируются на максимальный из них.

$$q_{norm} = \left[ \frac{q_1}{\max(q)}, \frac{q_2}{\max(q)}, \frac{q_3}{\max(q)}, \frac{q_4}{\max(q)} \right] \quad (29)$$

Затем полученные коэффициенты последовательно умножают на натуральные числа от 1 до 100 (выбор максимального значения произволен):

$$q^N = \left[ \frac{q_1}{\max(q)} i, \frac{q_2}{\max(q)} i, \frac{q_3}{\max(q)} i, \frac{q_4}{\max(q)} i \right] = [q_1^N, q_2^N, q_3^N, q_4^N], i = 1, 2, \dots, 100 \quad (30)$$

Каждый из 100 наборов, состоящих из 4 величин, округляют до ближайших целых чисел:

$$q^R = [rand(q_1^N), rand(q_2^N), rand(q_3^N), rand(q_4^N)] = [q_1^R, q_2^R, q_3^R, q_4^R] \quad (31)$$

Угол отклонения  $\nu$  от РСУ равен:

$$\nu = 4 \sin^{-1} \frac{\rho}{2} \quad (32)$$

где  $\rho$  — расстояние в четырехмерном пространстве между точками, соответствующими коэффициентам полученных кватернионов и их целочисленных приближений:

$$\rho = \sqrt{(q_1^N - q_1^R)^2 + (q_2^N - q_2^R)^2 + (q_3^N - q_3^R)^2 + (q_4^N - q_4^R)^2} \quad (33)$$

ГЗ обладает специальными свойствами и считается специальной, если ее отклонение от данной специальной разориентировки не превышает некоторого критического значения  $\nu_{max}$ . Строго обоснованного метода определения  $\nu_{max}$  не существует. Предложено несколько способов оценки данной величины. Наиболее известным является критерий Брендона:

$$\nu_{max} = \frac{\nu_0}{\sqrt{\Sigma}} \quad (34)$$

где  $\nu_0$  — максимальное отклонение при  $\Sigma = 1$ , то есть для малоугловых ГЗ, при котором еще сохраняется система изолированных зернограницных дислокаций. Обычно принимают  $\nu_0 = 10 \div 15^\circ$ .

Индекс  $\Sigma$ , соответствующий определенному набору  $[q_1^R, q_2^R, q_3^R, q_4^R]$ , вычисляется следующим образом [148]:

$$\Sigma = n(d_1^2 + d_2^2 + d_3^2) \quad (35)$$

где  $n = 1, 0.5$  или  $0.25$ ;  $d_1, d_2, d_3$  — координаты оси поворота, соответствующей целочисленному приближению кватерниона, в лабораторной системе координат (см. уравнение 27). Если  $\Sigma$  — четное число, необходимо разделить полученное значение на 2 или 4, чтобы свести к нечетному числу, так как индекс  $\Sigma$  всегда нечетен (для ГЦК решётки).

### 2.2.2 Ориентация плоскости ГЗ и ориентация поверхности зерна

В материалах с кубической кристаллической решёткой индексы ориентации плоскости равны индексам направления нормали. С практической точки зрения более простым выглядит нахождение координат единичного вектора нормали к интересующей плоскости, с последующим их переводом в индексы плоскости.

Массив полученных нами экспериментальных данных представляет собой набор значений углов Эйлера для соседних ГЗ, и координаты следа ГЗ, выходящего на поверхность, в лабораторной системе координат. Нахождение ориентации плоскости ГЗ

сводится к нахождению ориентации единичного вектора её нормали в координатах элементарной кристаллической ячейки данного зерна.

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = M_{I(II)}^{-1} \begin{pmatrix} -\cos \beta \\ \sin \beta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (36)$$

где  $X, Y, Z$  — координаты единичного вектора нормали к плоскости ГЗ в координатах элементарной кристаллической ячейки  $I$  или  $II$  зерна,  $M_{I(II)}$  — матрица ориентации  $I$  или  $II$  зерна в лабораторной системе координат,  $\beta$  — угол между следом ГЗ на поверхности зерна и осью  $y$  лабораторной системы координат. Вектор-столбец в правой части выражения представляет собой координаты единичного вектора нормали плоскости ГЗ в лабораторной системе координат. Так как данный вектор всегда лежит в плоскости  $xu$ , то координата  $z$  равна нулю. Для нахождения ориентации плоскости поверхности зерна используется аналогичная формула:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = M_{I(II)}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (37)$$

Вектор-столбец в правой части выражения представляет собой координаты единичного вектора нормали плоскости поверхности образца в лабораторной системе координат. Данный вектор всегда имеет указанный вид, так как по определению перпендикулярен поверхности образца.

### 2.3 Генерация равномерного распределения ориентации плоскости ГЗ

Генерация равномерного распределения ориентации плоскости ГЗ сводится к задаче генерации равномерного распределения точек на сфере с единичным радиусом. Использование сферических координат  $\theta$  и  $\varphi$ , значения которых равномерно распределены на отрезках  $[0, 2\pi]$  и  $[0, \pi]$ , соответственно, приводит к псевдоравномерному распределению с повышенной плотностью точек в области “полюсов”. Оригинальный способ генерации равномерного распределения точек на поверхности сферы с единичным радиусом предложен в работе [103]. Координаты точки в декартовой системе задаются следующим образом:

$$x = 2x_1\sqrt{1 - x_1^2 - x_2^2} \quad (38)$$

$$y = 2x_2\sqrt{1 - x_1^2 - x_2^2} \quad (39)$$

$$z = 1 - 2(x_1^2 + x_2^2) \quad (40)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — равномерно распределенные на интервале  $(-1, 1)$  случайные величины. Точки, для которых  $x_1^2 + x_2^2 \geq 1$ , не учитываются.

## 2.4 Оценка полной погрешности экспериментального определения энергии границ зёрен, разориентировки и ориентации плоскости

### 2.4.1 Энергия границ зёрен

Для оценки полной погрешности экспериментального определения энергии ГЗ, полученной методом Маллинза, использовался стандартный метод, предполагающий вычисление среднего значения и погрешности прямо измеряемой величины (угла в канавке термического травления) с последующей оценкой среднего значения и погрешности косвенно измеряемой величины (энергии ГЗ).

Для каждой ГЗ провели измерение угла в канавке термического травления в 5 различных участках. На основе полученных значений для каждой ГЗ получили значения частных отклонений отдельных измерений  $\Delta\psi_i$ , вычисляемых по формуле:

$$\Delta\psi_i = \psi_i - \langle\psi\rangle \quad (41)$$

где  $\psi_i$  — значение угла в отдельно взятом измерении,  $\langle\psi\rangle$  — среднее значение угла в канавке термического травления. Затем вычислили абсолютную погрешность измерений угла в канавке термического травления  $\Delta\psi^{\text{изм}}$  по формуле:

$$\Delta\psi^{\text{изм}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta\psi_i| \quad (42)$$

Данная величина составила 0,012 рад. Для вычисления погрешности измерения энергии ГЗ использовался аппарат дифференциального исчисления (в предположении, что погрешность прямо измеряемой величины значительно меньше самой измеряемой величины  $\Delta\psi \ll \psi$ , и погрешность можно формально считать малым приращением измеряемой величины  $\Delta\psi \approx d\psi$ ):

$$\Delta\gamma_{GB}^{\text{изм}} = \left| \frac{\partial\gamma_{gb}}{\partial\psi} \Delta\psi^{\text{изм}} \right| \quad (43)$$

С учётом выражения для расчёта относительной погрешности ( $\varepsilon_{\gamma_{GB}} = \Delta\gamma_{GB}/\langle\gamma_{GB}\rangle$ ) и уравнения Маллинза ( $\gamma_{GB} = 2\gamma_{sur} \cos\psi/2$ ) выражение для расчёта относительной погрешности энергии ГЗ принимает вид:

$$\Delta\gamma_{GB}^{\text{изм}} = \frac{1}{2} \tan\langle\psi\rangle \Delta\psi^{\text{изм}} \quad (44)$$

Энергия ГЗ является нелинейной функцией угла в канавке термического травления, поэтому величина относительной погрешности измерения энергии ГЗ напрямую зависит от его величины, и достигает наибольшего значения для низкоэнергетических ГЗ (с

самым большим углом). При значении  $\psi = 175^\circ$  относительная погрешность измерения энергии ГЗ достигает 14%, при  $\psi = 165^\circ$  (среднее значение угла в канавках термического травления) — 5%.

Приборная погрешность определения угла в канавках термического травления  $\Delta\psi^{\text{пр}}$  сопоставима с величиной  $\arctan(2\lambda/NRw)$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения интерферометра (650 нм),  $N$  — число снимков, используемых для воссоздания трёхмерного профиля поверхности (10),  $R$  — число градаций серого цвета, в изображении трёхмерного профиля поверхности (256),  $w$  — средняя ширина канавки термического травления (4 мкм). Данная величина пренебрежимо мала по сравнению с погрешностью измерения угла в канавке термического травления, и, следовательно, полную погрешность определения энергии ГЗ можно считать равной погрешности измерения угла в канавке термического травления.

#### 2.4.2 Разориентировка

Для вычисления полной погрешности разориентировки применение вышеописанного метода является нецелесообразным в силу большого числа аргументов (6 углов Эйлера) и сложного вида дифференциала разориентировки.

Ориентация каждого зерна определялась в 5 точках. Для каждой ГЗ получили 5 значений разориентировки, вычислили значения частных отклонений отдельных измерений разориентировки  $\Delta\theta_i$  по формуле 41, нашли среднее арифметическое для данной величины, которое можно принять равным абсолютной погрешности измерения разориентировки:

$$\Delta\theta^{\text{изм}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta\theta_i| \quad (45)$$

Данная величина составила  $0,2^\circ$ . Приборная погрешность определения разориентировки  $\Delta\psi^{\text{пр}}$  принята за  $0,6^\circ$  — среднее значение погрешности определения ориентации, рассчитываемой для каждой исследуемой точки (MAD — *mean angle deviation*). Абсолютная погрешность вычисляется по формуле:

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\text{изм}} + \Delta\theta^{\text{пр}} \quad (46)$$

Полная погрешность экспериментального определения разориентировки составила  $0,8^\circ$ .

### **2.4.3 Ориентация плоскости**

Погрешность определения ориентации плоскости определяется величиной отклонения положения ГЗ от перпендикулярного к поверхности образца. С помощью измерения расстояния между 200 следами ГЗ, относящихся к противоположным сторонам образца, установлена величина среднего отклонения плоскости ГЗ от положения, перпендикулярного поверхности образца — погрешность измерения ориентации плоскости, составившая 7°.

## 2.5 Неустойчивое равновесие кристаллического зародыша в системе медь-свинец — методология молекулярно-динамического моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [149]. В качестве модельной ячейки использовался куб с периодическими условиями размером  $29.7 \times 29.7 \times 29.7$  нм<sup>3</sup>. Моделирование проводилось в изобарно-изотермических условиях, с временным шагом 1 фемтосекунда.

Методология моделирования была организована следующим образом:

- Модельная ячейка полностью заполняется идеальной кристаллической структурой свинца (при температуре 0 К).
- Нагрев системы до выбранной температуры, релаксация ячейки (здесь и далее гидростатическое давление поддерживается равным 0 бар).
- Замена заданной части атомов свинца на атомы меди с повторной релаксацией ячейки.
- Внедрение в центр модельной ячейки кристаллического зародыша заданного радиуса. Учитывая крайне низкую растворимость свинца в кристаллической меди (согласно экспериментальной и расчётной фазовой диаграмме), сферический зародыш не содержал атомов свинца.
- Непосредственное моделирование процесса растворения/роста сферического зародыша меди в условиях пересыщения относительно равновесного содержания меди в расплаве.

Для определения локального порядка атомов использовался метод анализа локального окружения [150], реализованный в программном пакете OVITO [151]. Данный алгоритм позволяет определять локальное кристаллографическое окружение атома исходя из топологии связей, образованных атомами из его первой координационной сферы. Для каждой пары атомов, находящихся от рассматриваемого атома ближе заданного расстояния (в зависимости от предполагаемого типа локального окружения) рассчитываются следующие характеристики:

- число общих с соседними атомами, т.е. атомами, которые имеют связь с обоими атомами из данной пары ( $n_{cn}$ ),
- число связей между общими соседними атомами ( $n_b$ ),
- число связей в самой длинной цепочке, образованной общими соседними атомами ( $n_{lcb}$ ),

Затем набор полученных триплетов ( $n_{cn}$ ,  $n_b$ ,  $n_{lcb}$ ) сопоставляется с наборами, которые соответствуют различным локальным кристаллографическим окружениям (ГЦК, ГПУ и т.д.).

## 2.6 Расчёт энергии симметричных ГЗ наклона — молекулярно-динамическое моделирование

Молекулярно-динамическое моделирование ГЗ проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [149].

Для определения влияния ориентации плоскости были смоделированы 400 симметричных ГЗ наклона — высокосимметричные ГЗ, сформированные в результате вращения кристаллов вокруг общей оси наклона (лежащей в плоскости ГЗ). Направление поворота задавалось с использованием индексов Миллера. В ходе моделирования использовались периодические граничные условия во всех трёх измерениях. ГЗ были разнесены не менее чем на 30 Å — расстояние, достаточное для того, чтобы пренебречь упругими взаимодействиями между соседними ГЗ. Оптимизация геометрии ГЗ (поиск глобального минимума энергии для заданной макроскопически ГЗ), проводился с применением метода погружённого атома. Энергия системы в рамках данного формализма задается как:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho(r_{ij})) \quad (47)$$

где  $F_i$  — функция погружения,  $\rho$  — локальная электронная плотность,  $V$  — функция парного потенциала. Использована параметризация, предложенная Оклендом [152], позволяющая достичь хорошего согласия рассчитанных значений структурных и других свойств (механических, электронных и химических) с экспериментальными [153–156].

Для поиска оптимальной структуры применялся метод [39,157,158], предполагающий изменения положение смежных кристаллических решёток (за счёт трансляционных преобразований) и последующую релаксацию структуры. Энергия ГЗ определялась исходя из следующего соотношения:

$$\gamma = \frac{E_{tot} - NE_{coh}}{2A} \quad (48)$$

где  $E_{tot}$  — полная энергия системы,  $N$  — общее количество атомов,  $E_{coh}$  — работа когезии.

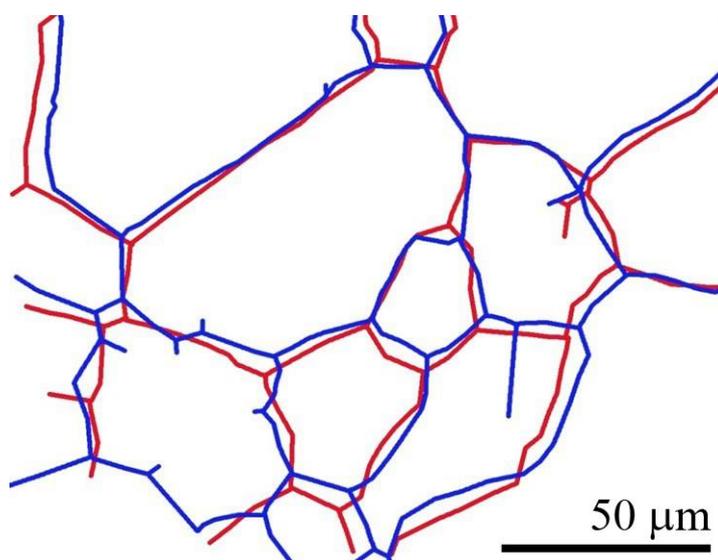
Так как симметричные ГЗ наклона по определению имеют фиксированные три степени свободы (3 кристаллографических параметра из 5), соответствующая двумерная азимутальная проекция содержит полную структурную информацию о взаимосвязи  $GBED(GBCD)$  для данного подмножества ГЗ.

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Статистический анализ характеристического распределения ГЗ в поликристаллической медной фольге<sup>1</sup>

##### 3.1.1 Характеристики сети ГЗ в поликристаллической медной фольге

Средний линейный размер зёрен в поликристаллической медной фольге составил порядка 30 мкм. Исходя из сопоставления двумерной сети ГЗ с двух сторон поверхности образца (рисунок 11) также установлено, что в ходе предварительного термического отжига при температура  $T = 0.95T_m$  ГЗ приобрели ориентацию, близкую к перпендикулярной относительно свободной поверхности.



**Рисунок 11.** Наложение следов ГЗ с двух сторон поликристаллической медной фольги.

Для полноценного анализа зависимости  $GBED(GBCD)$  необходима информация о всех 5 кристаллографических параметрах каждой ГЗ, для которой известно значение энергии. В соответствии с наиболее распространенной методологией рассмотрения полного пространства кристаллографических параметров строения ГЗ, метод EBSD позволяет определить значения 3 из 5 параметров, соответствующих разориентировке ГЗ.

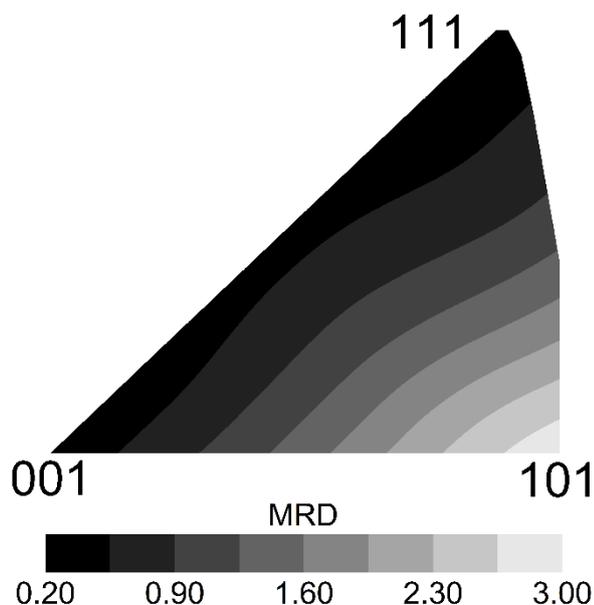
<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора [184–186], в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Korolev V. V et al. Statistics of GB misorientations in 2D polycrystalline copper foil // Mater. Lett. – 2017. – Vol. 196. – P. 377–380.
2. Korolev V. V, Kucherinenko Y. V, Protsenko P. V. Contribution of Torque Terms to Capillary Equilibrium Along Triple Junctions in Polycrystalline Copper // Metall. Mater. Trans. A. – 2019. – Vol. 50, № 1. – P. 42–46.
3. Королев В.В., Самсонов В.М., Проценко П.В. Молекулярно-динамическое моделирование неустойчивого равновесия сферического зародыша для определения межфазной энергии в двухкомпонентной системе Pb–Cu // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81, № 2. – С. 170–174.

Оставшиеся два, ответственные за ориентацию плоскости ГЗ, как правило, вызывают наибольшее затруднение и требуют проведения серийного секционирования [159] — послойного снятия с поверхности кристалла материала пучком ионов и последующее восстановление 3-мерной сети ГЗ. Однако специфическая (“колоннообразная”) ориентация ГЗ (перпендикулярная поверхности образца) в данном случае позволяет существенно упростить дальнейший анализ. Для восстановления *GBCD* оказывается достаточным определить 4 параметра: разориентировка ГЗ (3) и положение следа ГЗ на поверхности образца (1).

Погрешность определения ориентации плоскости определяется величиной отклонения положения ГЗ от перпендикулярного к поверхности образца. С помощью измерения расстояния между 200 следами ГЗ (рисунок 11), относящимся к противоположным сторонам образца, установлена величина среднего отклонения плоскости ГЗ от положения, перпендикулярного поверхности образца — погрешность измерения ориентации плоскости, составившая 7°.

Исходя из анализа данных EBSD установлено, что поверхность образца имеет ярко выраженную ориентацию  $\langle 110 \rangle$  (рисунок 12). Текстура с такой предпочтительной ориентацией является типичной для медных фольг, полученных методом электроосаждения [27].



**Рисунок 12.** Кристаллографическая ориентация поверхности зёрен поликристаллической медной фольги. Азимутальная проекция.

Чтобы учесть влияние специфической ориентации плоскости ГЗ на *GBCD*, в рассмотрение были включены две искусственно сгенерированные выборки:

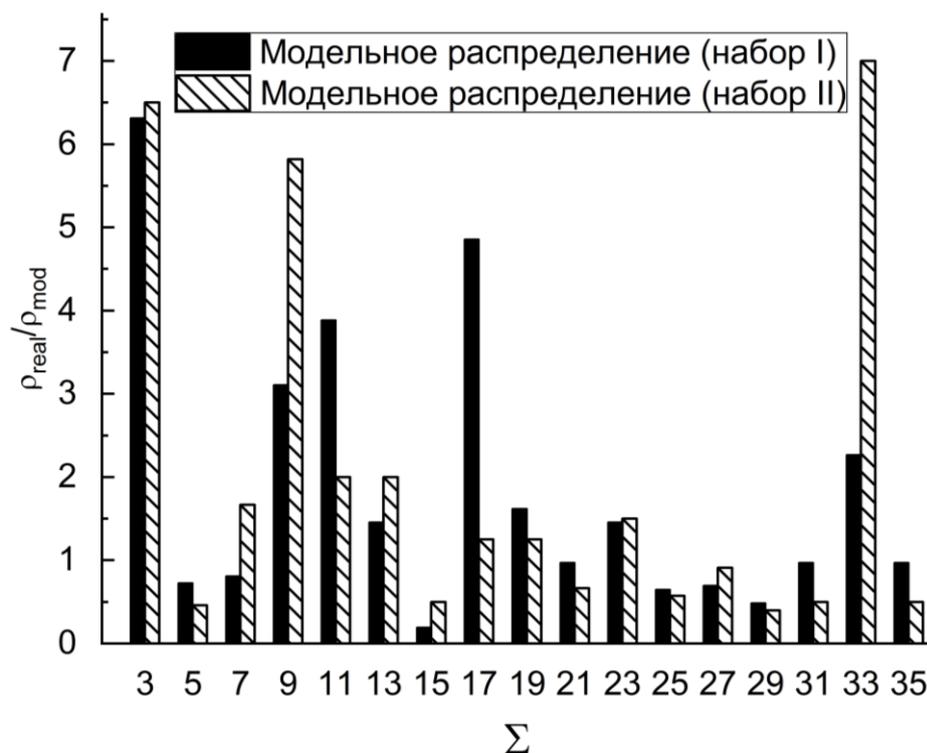
- Набор I. Данный набор представляет собой выборку численностью 40 тысяч из равномерного распределения ориентации плоскости по всем возможным направлениям. Так как ориентация плоскости задается нормалью (вектором в 3-мерном пространстве) к кристаллографической плоскости ГЗ, генерация данного набора сводится к генерации равномерного распределения точек на сфере единичного радиуса. Для решения данной задачи использовали алгоритм, предложенный в работе [160].
- Набор II. Данный набор представляет собой выборку из модельного распределения, воспроизводящую предпочтительную ориентацию  $\langle 110 \rangle$  отдельных кристаллов относительно свободной поверхности. Значения углов Эйлера  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ , описывающих ориентацию кристалла в пространстве, сгенерированы следующим образом:
  - Значения угла  $\varphi_1$  равномерно распределены в интервале  $(0, 360^\circ)$ , значения углов  $\Phi$  и  $\varphi_2$  представляют собой выборку из нормального распределения с параметрами  $(45^\circ, 10^\circ)$  и  $(0^\circ, 10^\circ)$ , соответственно. Данные параметры были подобраны таким образом, чтобы итоговое распределение ориентации плоскости в наибольшей мере соответствовало экспериментальному (рисунок 12).

Исходя из ориентации отдельных кристаллитов относительно свободной поверхности образца и положения следов ГЗ были определены разориентировка и ориентация плоскости 515 ГЗ. Из двух вышеупомянутых модельных наборов были сформированы выборки по 20 тысяч ГЗ, образованных путем случайного сочетания кристаллов с заданной ориентацией из соответствующей выборки.

### 3.1.2 Специальные в рамках РСУ ГЗ в экспериментальном массиве данных

Анализ *GBCD* логично начать в рамках модели, получившей наибольшее распространение для описания разориентировки ГЗ со специфическими свойствами — модели РСУ. В реальном поликристалле разориентировки соседних зёрен не совпадают в точности со значениями, заданными РСУ, поэтому к специальным в терминах РСУ отнесены ГЗ, удовлетворяющие критерию Брендона [14] с параметром  $\theta_0 = 15^\circ$ . С точки зрения плотности совпадающих узлов, учитывались ГЗ с  $\Sigma \leq 35$ . Согласно имеющимся данным [77], данное пороговое значение позволяет учесть абсолютное большинство ГЗ, проявляющих специальные свойства в широком температурном диапазоне. Частота

встречаемости ГЗ с заданным значением параметра  $\Sigma$  (рисунок 13) нормирована на частоту встречаемости соответствующих ГЗ в модельных выборках.



**Рисунок 13.** Частота встречаемости специальных ГЗ в терминах РСУ, нормированная на два модельных распределения.

Как следует из рисунка 13, только ГЗ типа  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 33$  встречаются более чем в 2 раза чаще, чем это следовало бы ожидать при наличии соответствующей текстуры. Повышение частоты встречаемости ГЗ  $\Sigma 11$  и  $\Sigma 17$  по сравнению с равномерным распределением обусловлено в первую очередь текстурой образца, и слабо выражено при её учёте. Следует ещё раз отметить важный момент — определению *GBCD* предшествовал длительный термический отжиг при температуре  $T = 0.95T_m$ , а согласно имеющимся экспериментальным данным [77,161], специальные ГЗ в терминах РСУ существуют в ограниченном диапазоне температур, и в общем случае (за исключением ГЗ  $\Sigma 3$ ) соответствующий фазовый переход “специальная ГЗ – ГЗ общего типа” происходит при температуре ниже температуры плавления.

Методом припекания монокристаллических металлических шариков было установлено [162], что в меди при температуре  $T = 0.99T_m$  среди всех специальных ГЗ в терминах РСУ только ГЗ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 11$  встречаются существенно чаще ГЗ общего типа. Данное наблюдение является косвенным подтверждением специальных свойств (прежде всего — снижения энергии) соответствующих ГЗ, так как обратная корреляция между

частотой встречаемости ГЗ заданного строения и их энергией подтверждается для ряда систем.

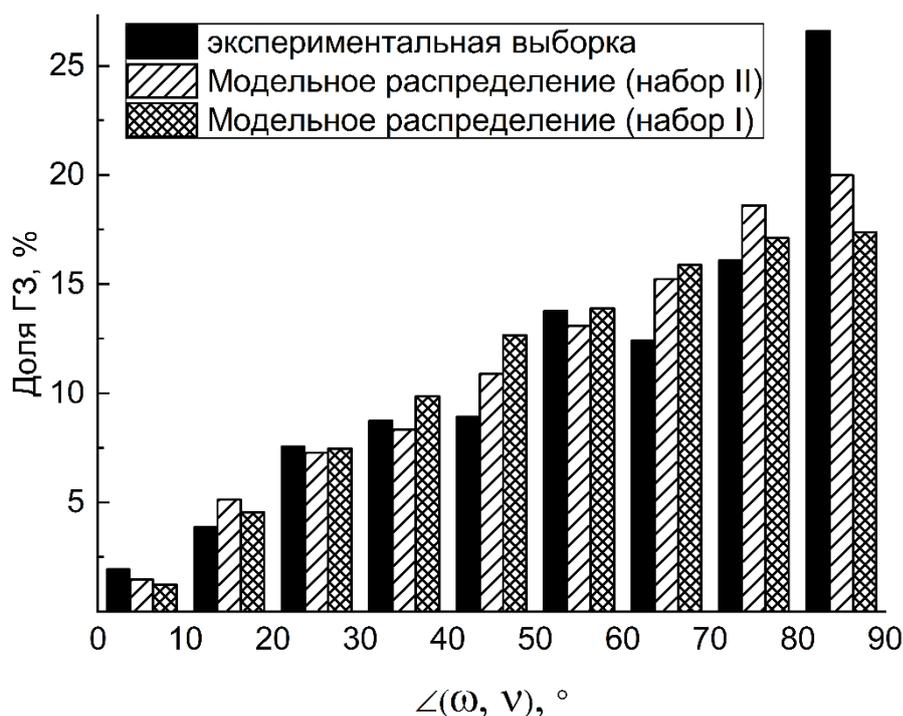
Согласно работе [163], ГЗ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  относятся к наиболее широко представленным ГЗ РСУ в меди, в то время как частота встречаемости ГЗ  $\Sigma 27$  сопоставима со значением для ГЗ общего типа, что вполне согласуется с полученными нами данными.

Частота встречаемости ГЗ как функция от параметра  $\Sigma$  [163], то есть обратной плотности совпадающих узлов, носит периодический характер (рисунок 13). Схожая закономерность характерна для поверхностной плотности совпадающих узлов как функции параметра  $\Sigma$ , однако напрямую увязать эти величины представляется затруднительным. Кроме того, максимумы плотности решётки совпадающих узлов приходятся на следующие значения параметра  $\Sigma$ : 11, 19, 27, 35 [164]; однако для частоты встречаемости ГЗ для данных значений  $\Sigma$  экстремумы не наблюдаются (рисунок 13). Данный результат, вероятно, обусловлен следующим: приведенные значения для максимумов плотности характерны для ГЗ двойникования, в то время как абсолютное большинство ГЗ из экспериментальной выборки не относятся к симметричным двойниковым ГЗ (за исключением ГЗ  $\Sigma 3$ ).

### 3.1.3 Влияние соотношения компонентов кручения–наклона на GBCD

Как было упомянуто ранее, ориентация плоскости определялась исходя из ориентации следа ГЗ на свободной поверхности и предположения о её перпендикулярном положении относительно поверхности образца (рисунок 11). В рамках статистического анализа площадь отдельных ГЗ считалась пропорциональной длине соответствующего одномерного следа.

На рисунке 14 представлено распределение 515 ГЗ как функция соотношения компонент кручения и наклона, а именно — угла между нормалью к плоскости ГЗ  $\nu$  и оси разориентировки  $\omega$ . Экспериментальная выборка была сопоставлена с двумя вышеупомянутыми модельными — набор I с произвольной ориентацией плоскости ГЗ и набор II, учитывающий текстуру поверхности.



**Рисунок 14.** Распределение ГЗ по углу между осью разориентировки и нормалью к плоскости ГЗ для экспериментальной выборки и двух модельных распределений.

Общая закономерность, наблюдаемая для всех трёх случаев — рост частоты встречаемости ГЗ с увеличением компоненты наклона. Распределение, соответствующее экспериментальной выборке, существенно смещено в направление ГЗ с преобладающей компонентной наклона по сравнению со случайной выборкой (набор I). Данное наблюдение может быть объяснено ярко выраженной текстурой  $\langle 110 \rangle$ . Совместно с дополнительным ограничением — перпендикулярным положением ГЗ относительно поверхности, данная особенность и приводит к росту числа ГЗ, близких к чистым ГЗ наклона.

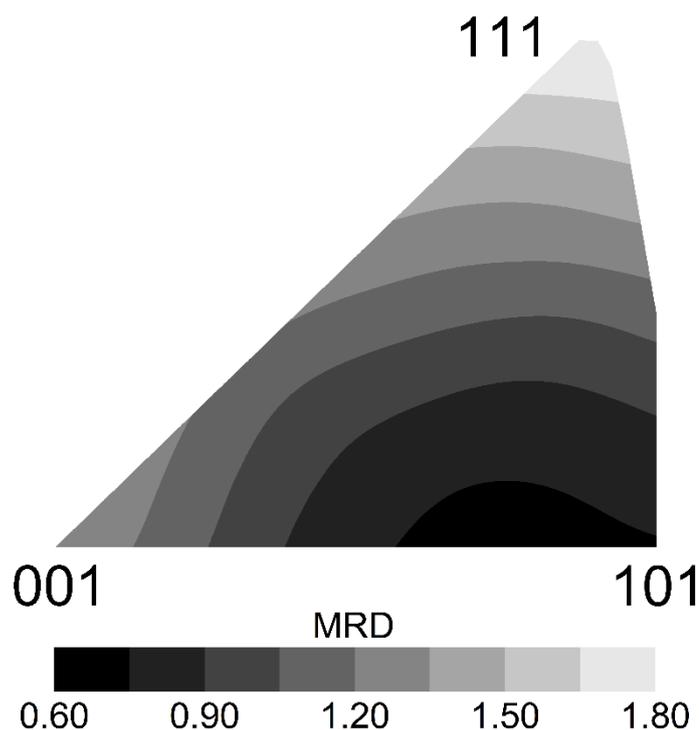
Выравнивание ГЗ относительно свободной поверхности обусловлено тем, что такому положению соответствует наименьшая площадь ГЗ, а значит, и наименьшая избыточная энергия. Выигрыш в энергии, связанный с сокращением суммарной площади ГЗ в результате изменения их ориентации, не проявляется в значительной мере для объёмных поликристаллических образцов, в которых ГЗ формируют трёхмерную сеть. В таких случаях основным механизмом уменьшения энергии системы является сокращение суммарной площади ГЗ в результате рекристаллизации.

Значительное количество (порядка 10%) двойниковых ГЗ в экспериментальной выборке также приводит к росту доли ГЗ наклона. Таким образом, нельзя утверждать, что экспериментальная выборка ГЗ в компонентах кручения–наклона существенным образом

смещена относительно модельных распределений — случайного или с учётом текстуры образца.

### 3.1.4 Влияние ориентации плоскости ГЗ на GBCD

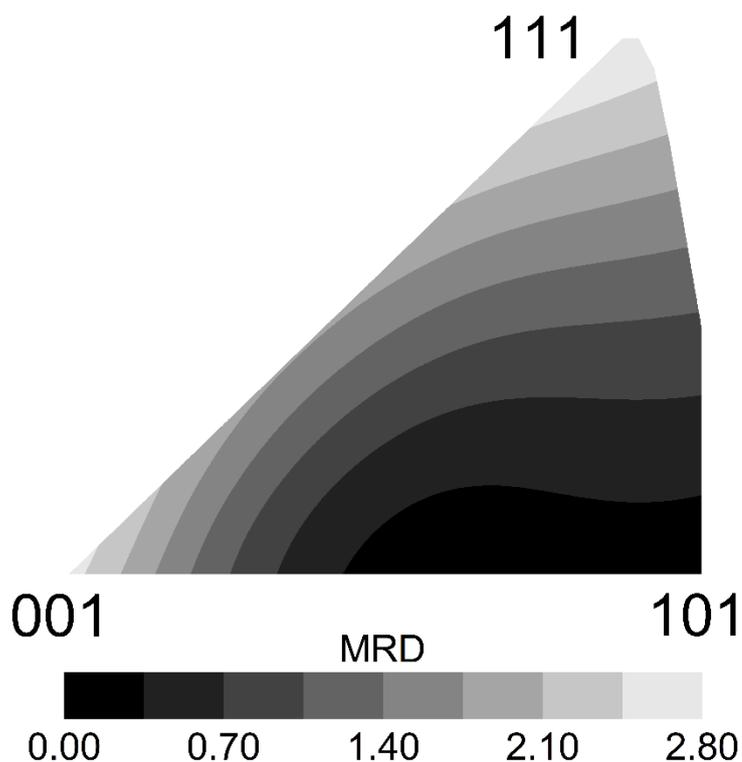
На рисунке 15 представлена азимутальная проекция, отображающая влияние текстуры поверхности образца на распределение ГЗ относительно ориентации плоскости. Количество ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к  $\{111\}$ , существенно превышает значение, которое ожидается при случайной ориентации кристаллитов. Также наблюдается незначительное снижение доли ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к  $\{100\}$  относительно случайного распределения. Преобладание ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к  $\{111\}$ , было ранее отмечено для медных фольг, полученных различными методами, будь то крупнозернистая фольга или фольга, полученная методом электроосаждения [164], а также образцы, подвергнутые специальной термической обработке [27] (с целью направленной модификации распределения ГЗ по разориентировке — проведения *grain boundary engineering*).



**Рисунок 15.** Экспериментальная частота встречаемости ГЗ, нормированная на модельное распределение (набор I), как функция кристаллографической ориентации плоскости ГЗ. Азимутальная проекция.

Распределение ГЗ относительно ориентации плоскости, полученное для модельного набора II (с преимущественно перпендикулярным положением нормали ГЗ к

направлению  $\{110\}$ , то есть воспроизводящим наблюдаемую текстуру) имеет схожие особенности (рисунок 16).



**Рисунок 16.** Модельная частота встречаемости ГЗ (набор II), нормированная на модельное распределение (набор II), как функция кристаллографической ориентации плоскости ГЗ. Азимутальная проекция.

Высокую долю ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к  $\{111\}$ , как правило, связывают с низкой энергией данных ГЗ, и, в общем случае, обратной зависимостью частоты встречаемости отдельных типов ГЗ (их суммарной площади) и соответствующих значений энергии. Данная общая закономерность была экспериментально подтверждена для ряда материалов, в том числе с ГЦК решёткой [25,27,165]. Кроме того, частота встречаемости специфичных ориентаций плоскости также обусловлена фазовыми переходами фасетирования — потери огранки [166].

Исходя из сопоставления экспериментального распределения и выборки II можно сказать, что ориентация плоскости для представленной экспериментальной выборки обусловлена прежде всего текстурой образца, которая препятствовала вырождению вышеуказанного распределения в ходе термического отжига в направлении снижения доли высокоэнергетических ГЗ и увеличения доли низкоэнергетических. Схожие причины, вероятно, определили распределение ориентаций плоскостей ГЗ в фольге, полученной методом электроосаждения в работе [27]. С другой стороны, в крупнозернистой медной фольге без текстуры  $\langle 110 \rangle$  также доминирует ГЗ с ориентацией,

близкой к  $\{111\}$  [27]. Можно утверждать, что для медной фольги с колоннообразной структурой случайное распределение относительно ориентации плоскости обусловлено интенсивной термической обработкой, а в случае вышеупомянутой крупнозернистой фольги термическая обработка ограничилась отжигом при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч.

### 3.2 Вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие на границе раздела кристалл/кристалл/кристалл в поликристаллической медной фольге

Для оценки вклада вращательных компонент в капиллярное равновесие были отобраны 6 тройных стыков, сформированных ГЗ из вышеупомянутой экспериментальной выборки. Разориентировка ГЗ также рассматривалась в рамках модели РСУ (учитывались ГЗ с параметром  $\Sigma \leq 50$ ). Диапазон значений плотности РСУ отличается от используемого ранее по следующей причине: в данном случае использование модели РСУ не сводилось к статистическому анализу и поиску ГЗ с частотой встречаемости, значимо отличающейся от случайной. Большинство из рассматриваемых далее ГЗ относятся к общему типу, за исключением трёх —  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 47$  (Таблица 1).

**Таблица 1.** Параметры, определяющие капиллярное равновесие в 6 тройных стыках (поликристаллическая медная фольга) и 3 трикристаллах [54].

Противолежущий угол	Энергия ГЗ, мДж/м <sup>2</sup>	$\Sigma$	Вращательная Компонента (из канавок), $\frac{1}{\gamma_{gb}} \frac{\partial \gamma_{gb}}{\partial \theta}$	$\sum_{i=1}^3 (\vec{t}_i \times \vec{s}) \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_i}$ , мДж/м <sup>2</sup>	Вращательная компонента (Бул опред.), $\frac{1}{\gamma_{gb}} \frac{\partial \gamma_{gb}}{\partial \theta}$	Ближайшие плоскости
147	439,87	47 (1,25)	0,16	227,8 (207–247)	0,02	111(8.06) + 541(1.08) +
101	460,41		0,28		0,29	211(4.61) + 100(10.14) +
112	331,77		0,26		0,08	221(0.82) – 711(0.29) –
124	472,39		0,20	174,7 (157–189)	0,05	111(5.59) – 221(4.12) –
112	337,50		0,05		0,25	111(7.61) – 100(1.26) +
124	439,87		0,26		0,18	211(7.34) + 211(5.03) –
127	431,31	9 (0,31)	0,15	97,8 (90–109)	0,11	210(7.94) – 221(1.89) +
123	431,88		0,12		0,04	432(2.33) – 100(7.27) –
110	591,18		0,02		0,26	321(2.44) – 111(6.35) –

121	387,30	5 (6,4)	0,24	189,8 (171–207)	0,07	821(1.85) – 641(0.46) –
111	630,80		0,04		0,04	421(2.24) – 111(6.37) +
128	401,03		0,33		0,00	211(3.52) – 210(2.58) –
98	548,07		0,18	187,8 (165–205)	0,05	210(5.56) + 621(2.79) –
142	483,78		0,13		0,02	210(4.63) + 421(2.62) +
120	375,86		0,19		0,00	210(6.68) – 111(2.73) –
104	488,91		0,10	141,6 (130–159)	0,62	331(3.72) + 111(8.73) +
137	199,74		0,23		0,07	210(7.91) – 211(6.03) –
119	404,46		0,23		0,07	432(2.71) + 321(4.00) +
			$\left(\frac{1}{\gamma_{gb}} \frac{\partial \gamma_{gb}}{\partial \theta}\right)_a$	0,19	170,0	0,12
109,6	643,5			79,4	0,05	
111,3	610,5				0,08	
139,1	363				0,06	
97,5	610,5			86,0	0,08	
132,5	396				0,08	
130,1	528				0,06	
115,6	643,5			53,5	0,03	
122,2	544,5				0,03	
122,2	577,5				0,06	

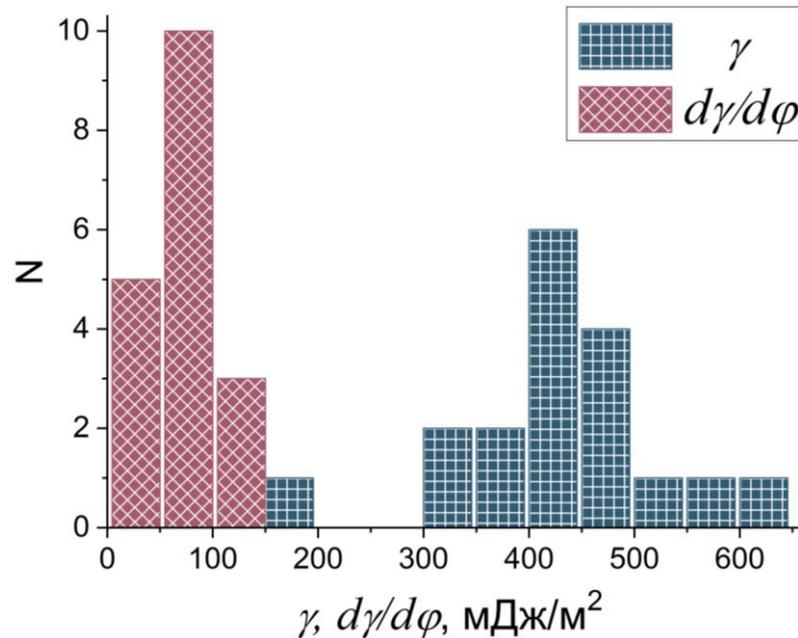
Чтобы оценить общий вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие, первые члены  $(\vec{t}_i \gamma_i)$  уравнения 2 были рассчитаны для 6 тройных стыков в исследуемом

образце, а также для тройных стыков, содержащихся в трикристаллах, исследованных в работе [54], с использованием представленных значений  $\gamma_{GB}^i$  и  $\alpha_i$ . В отличие от данных, заимствованных из литературных источников, представленная нами выборка сформирована из ГЗ, находящихся в поликристалле. Суммарный вклад вращательных компонент, равный

$$\sum_{i=1}^3 (\vec{t}_i \times \vec{s}) \frac{\partial \gamma_i}{\partial \varphi_i} \quad 49$$

определяли из уравнения (2), суммируя векторы  $\vec{t}_i \gamma_i$ , при этом модуль  $\gamma_i$  определяли по уравнению (4), а направление единичного вектора  $\vec{t}_i$  — по ориентации следа ГЗ на поверхности поликристалла.

Геометрические затруднения, накладываемые на ГЗ в поликристаллической фольге, могут быть причиной существенного различия в значениях вращательных компонент для двух заявленных случаев. Как следует из рисунка 17, вклад вращательных компонент для ГЗ в медной фольге, то есть для поликристаллического образца, существенен.



**Рисунок 17.** Распределение энергии и вращательных компонент по величине для 18 ГЗ в поликристаллической медной фольге.

Так как вращательные компоненты вычисляются косвенным путем и их значения в общем случае составляют относительно небольшую часть от межфазных натяжений, принципиальным вопросом становится учёт погрешностей, связанных с процедурой измерения и обработки данных. Чтобы исследовать возможное влияние различного рода погрешностей, нами было проведен следующий анализ.

При определении энергии ГЗ  $\gamma_{GB}$  существует два основных источника погрешностей, которые связаны с экспериментальной ошибкой определения двугранного угла в канавке термического травления  $\psi_i$ , а также с возможной анизотропией поверхностной энергии  $\gamma_{SG}$ . Погрешность экспериментального определения двугранных углов приводит к ошибке порядка 20 мДж/м<sup>2</sup> для значения энергии ГЗ.

Детальное исследование, посвященное анизотропии поверхностной энергии, проведено в работе [167]. Исходя из представленных данных, можно сделать полуколичественную оценку верхнего предела возможных значений ошибки, возникающей при пренебрежении анизотропией поверхностной энергии в меди, то есть если считать поверхностную энергию не зависящей от кристаллографических характеристик поверхности. Как было отмечено ранее, исследуемый образец обладает ярко выраженной текстурой поверхности  $\langle 110 \rangle$ . Как изображено на рисунке 4а в работе [167], максимальный наклон зависимости энергии от ориентации для поверхности  $\{110\}$  составляет порядка 19 мДж/м<sup>2</sup>.

Принимая во внимание два вышеупомянутых источника ошибок, максимальное значение составит порядка 39 мДж/м<sup>2</sup>, то есть 9% от средней энергии ГЗ в представленном образце. Кроме того, как будет показано далее, значения вращательных компонент, как правило, существенно выше заявленной величины. В случае, когда вращательными компонентами можно пренебречь и при этом уравнение (2) будет справедливо, ГЗ с наибольшей энергией противостоит наименьшему двугранному углу в тройном стыке, в противоположность случаю тройных стыков в представленном образце. В случае трикристаллов [54] сумма вращательных компонент существенно меньше (54, 79, 86 мДж/м<sup>2</sup>), и данные значения на порядок меньше соответствующих значения энергии ГЗ (Таблица 1).

Также в качестве потенциального источника ошибок было проанализировано влияние отклонения линии трёхфазного контакта от нормали к свободной поверхности на определение двугранных углов в тройных стыках. Сопоставление следов ГЗ, выходящих на свободную поверхность с обеих сторон образца позволяет сказать, что данное отклонение не превышает 10° (средняя величина отклонения — 7°). Был проведен расчёт значений вращательных компонент в предположении об отклонение в произвольном направлении на величину вплоть до 10°, однако изменение вращательных компонент при этом не превысили 1% от абсолютных значений.

Таким образом, баланс капиллярных сил на линии трёхфазного контакта не подвергается существенно влиянию отклонения линии трёхфазного контакта от нормали к поверхности, и представленные оценки величин вращательных компонент являются достоверными. Отметим, что полученный в нашей работе результат согласуется с результатами исследования вращательных компонент энергии ГЗ в медных проволоках с “бамбуковой” структурой [55].

Для определения нижнего порога значения вращательных компонент  $\frac{\partial \gamma_{GB}^i}{\partial \varphi_i}$  было получено численно решение для уравнения (2), с использованием условия минимизации соответствующей суммы  $\sum_{i=1}^3 \frac{\partial \gamma_{GB}^i}{\partial \varphi_i}$ . Для оптимизации использовался алгоритм обобщенного приведенного градиента [168]. Результаты вычислений представлены в таблице 1 и на рисунке 17. Значения сумм вращательных компонент находятся в диапазоне от 98 до 228 мДж/м<sup>2</sup> для медной фольги и от 54 до 86 мДж/м<sup>2</sup> для трикристаллов. Минимизированные вращательные компоненты находятся в диапазоне от 12 до 132 мДж/м<sup>2</sup>, со средним значением 73 мДж/м<sup>2</sup>. Для случая трикристаллических образцов соответствующие значения составляют 32 мДж/м<sup>2</sup>.

Так же стоит отметить, что вращательные компоненты в уравнении 2 являются проекциями полных вращательных компонент на плоскость поверхности образца. Соответственно, представленные выше значения вращательных компонент являются оценкой снизу для истинных значений.

Наличие вращательных компонент напрямую связано с анизотропией энергии ГЗ, то есть её зависимостью от геометрических параметров строения ГЗ, определяющих ориентацию плоскости. Исходя из имеющихся данных об общем виде данной зависимости для частных случаев угла разориентировки или ориентации плоскости можно прийти к выводу, что наибольшие значения, то есть наибольшие значения производной  $\frac{\partial \gamma_{GB}^i}{\partial \varphi_i}$ , где  $\varphi_i$  — рассматриваемый геометрический параметр, характерны для областей, близких к минимумам энергии. Другими словами, наибольшие значения вращательных компонент следует ожидать для ГЗ, имеющих строение, близкое к специальному ГЗ, и направление вращательных компонент определяется взаимным положением данной ГЗ и ближайшей специальной. Однако на основании сопоставления направлений вращательных компонент и направлений к ближайшей

высокосимметричной ориентации плоскости подобной корреляции обнаружено не было (Таблица 1).

Высокие значения вращательных компонент для ГЗ общего типа указывают на то, что наличие ярко выраженных энергетических минимумов может быть объяснено не только высокой симметрией ГЗ в терминах РСУ или ориентации плоскости. Одна из основных возможных причин — микроскопические степени свободы ГЗ, которые могут оказывать существенное влияние на макроскопические свойства материалов, как было продемонстрировано посредством атомистического моделирования [23,56,169,170]. Фиксированной комбинации макроскопических степеней свободы может соответствовать ансамбль метастабильных микроскопических состояний, которые существенно отличаются друг от друга величиной избыточной энергии. Релаксация, то есть переход из метастабильной микроскопической конфигурации к наиболее стабильной, упрощён для случая трикристаллов по сравнению с поликристаллическими образцами. В любом случае, для полноценного восстановления взаимосвязи  $GBED(GBCD)$ , которое позволило бы учесть даже незначительные энергетические минимумы, требуется многократное увеличение выборки ГЗ с экспериментально полученными достоверными значениями энергии.

Таким образом, при рассмотрении капиллярного равновесия в тройных стыках для случая материалов с ГЦК решёткой необходимо учитывать соответствующие вращательные компоненты. Данное утверждение верно даже с учётом термической обработки при температуре  $T \cong 0,95T_m$  и для случая ГЗ общего типа. Соответственно, и любые методы определения энергии ГЗ, основанные на рассмотрении капиллярного равновесия в тройных стыках, также должны учитывать вклад вращательных компонент.

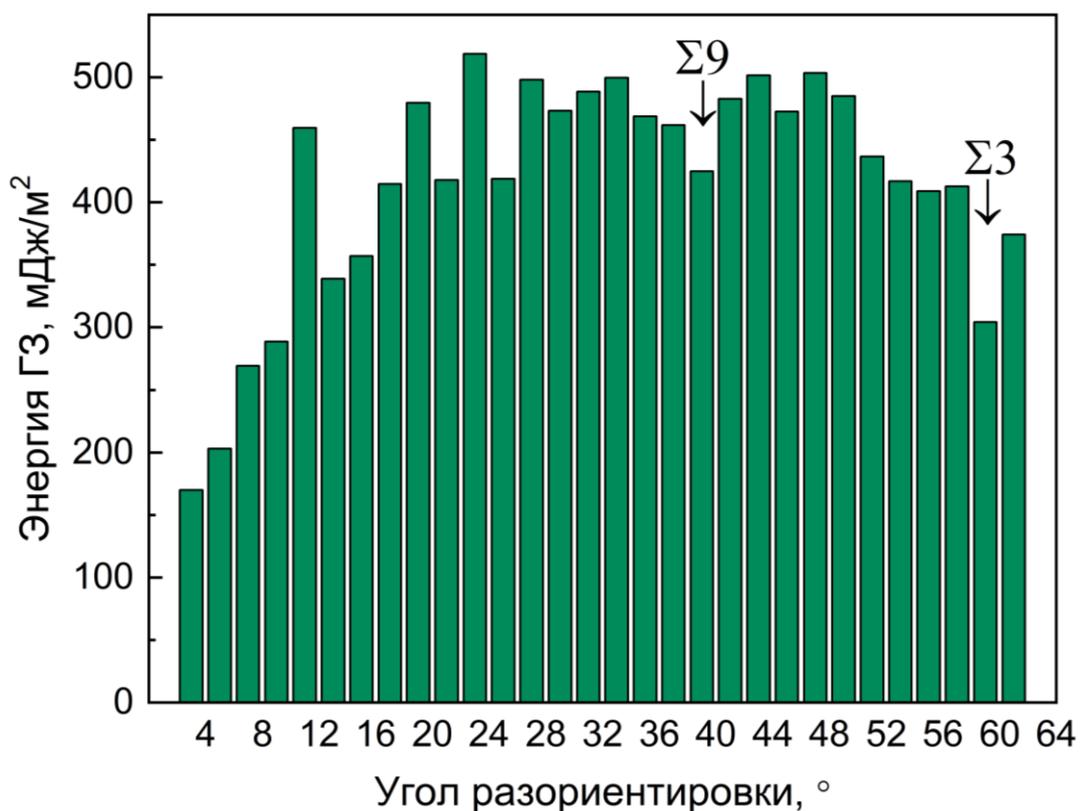
### 3.3 Взаимосвязь энергетического и характеристического распределения для ГЗ в поликристаллической медной фольге

Если пренебречь вращательными компонентами для энергии твердое тело/газ при расчёте энергии ГЗ из значений двугранных углов, перейдя от уравнения 2 к уравнению 4, максимальная ошибка в значении составит около 39 мДж/м<sup>2</sup>, что составляет менее 9% от среднего значения энергии ГЗ в рассматриваемой экспериментальной выборке. Таким образом, использование упрощенного уравнения оправдано для определения энергии ГЗ. Поверхностная энергия  $\gamma_{SG}$  считалась равной 1650 мДж/м<sup>2</sup> [127] и не зависящей от кристаллографической ориентации поверхности. Данное значение, полученное при 970°C, хорошо согласуется с другими литературными источниками [171].

Несмотря на то, что представленная экспериментальная выборка на порядок больше ранее представленных наборов данных [172], полученных схожим методом (измерение углов в канавках термического травления), 515 ГЗ недостаточно для того чтобы учесть все возможные энергетические минимумы для функции  $GBED(GBCD)$  в 5-мерном пространстве макроскопических кристаллографических параметров ГЗ. Чтобы уменьшить количество рассматриваемых параметров, исходное 5-мерное пространство макроскопических кристаллографических параметров ГЗ разбито на два подпространства, соответствующие разориентировке (3 переменные) и ориентации плоскости (2). Дальнейшее изложение посвящено анизотропии ГЗ как функции параметров кристаллографического строения. Влияние строения ГЗ на энергию рассматривается в рамках трёх концепций, использовавшихся для статистического анализа в предыдущем разделе: модель РСУ, компоненты кручения и наклона, ориентация плоскости ГЗ.

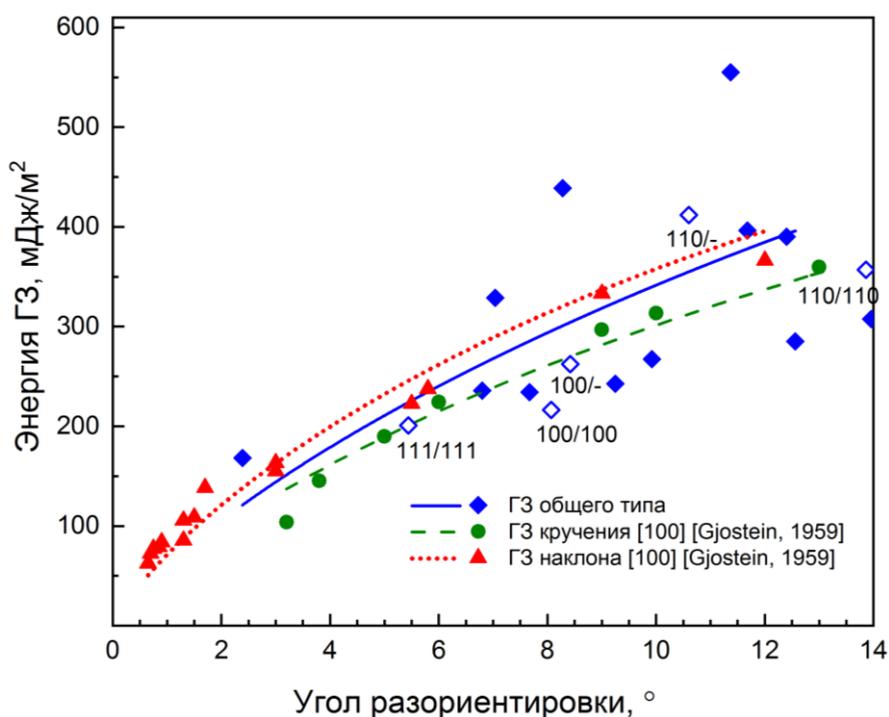
#### 3.3.1 Модель РСУ и анизотропия энергии ГЗ

Наиболее наглядный способ представления энергии ГЗ как функции разориентировки — отобразить данное отношение как функцию наименьшего угла разориентировки. Вращение на данный угол позволяет совместить элементарные ячейки смежных зёрен, образующих ГЗ, а ось выбирается таким образом, чтобы соответствующей ей угол был минимальным. График полученной зависимости представлен на рисунке 18.



**Рисунок 18.** Зависимость энергии ГЗ от угла разориентировки.

Снижение энергии ГЗ с уменьшением угла разориентировки четко прослеживается для значения угла меньше  $15^\circ$ . Наиболее распространенная концепция, позволяющая количественно связать энергию малоугловых ГЗ с разориентировкой — дислокационная модель, предложенная Ридом и Шокли [15]. Данная модель количественно подтверждена для случая высокосимметричных, чистых ГЗ кручения и наклона [18]. Однако в общем случае, структуру ГЗ общего типа сложно представить в виде набора дислокаций. Несмотря на то, что большинство малоугловых ГЗ в рассматриваемой нами экспериментальной выборке относятся к ГЗ общего типа, нами было проведено прямое сопоставление с ранее полученными результатами для случая высокосимметричных ГЗ [18]. На рисунке 19 представлена выборка малоугловых ГЗ, присутствующих в исследуемом образце, а также две серии ГЗ кручения наклона. Для каждого из набора данных была проведена аппроксимация с использованием аналитической формы уравнения Рида-Шокли (уравнение 1).



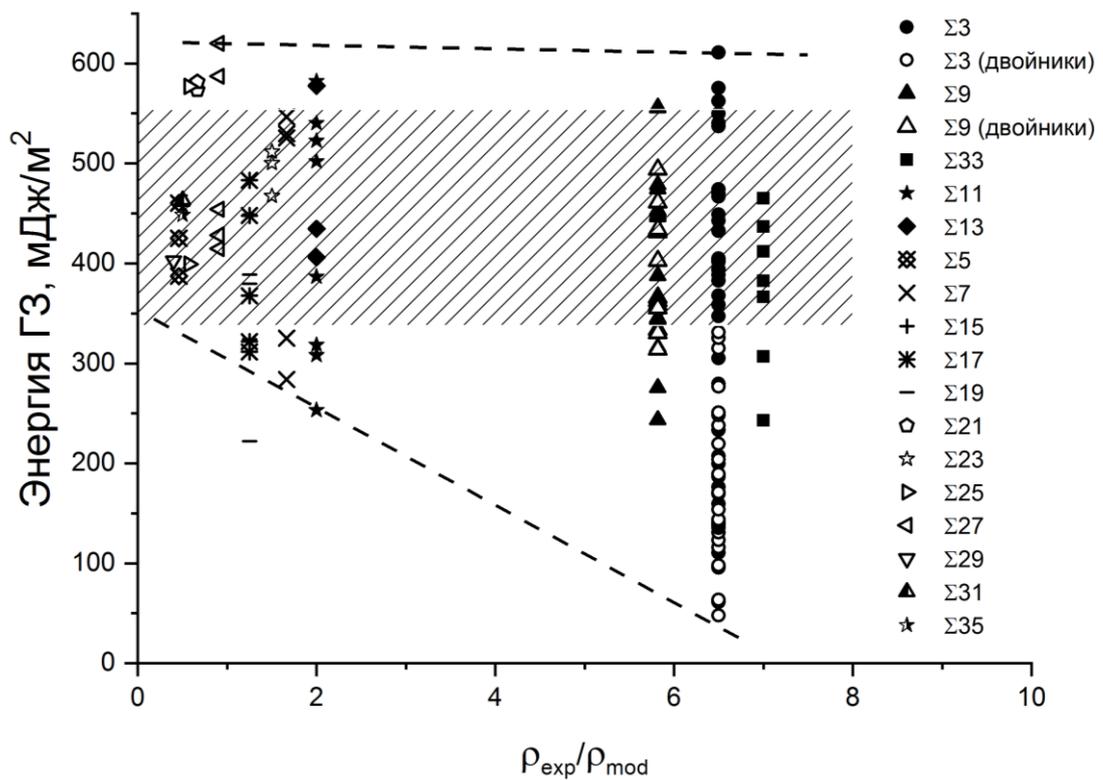
**Рисунок 19.** Энергия малоугловых ГЗ в представленной экспериментальной выборке и двух серий высокосимметричных ГЗ наклона и кручения [18] как функция угла разориентировки.

Средние значения энергии для случая ГЗ смешенного типа располагаются в диапазоне между соответствующими значениями для ГЗ наклона и кручения. Однако полный диапазон значений энергии ГЗ смешанного типа существенно шире. ГЗ с практически идентичным значением угла разориентировки, тем не менее, могут иметь существенно отличающиеся значения энергии. Среди всех рассмотренных малоугловых ГЗ присутствуют три ГЗ с двумя высокосимметричными ориентациями плоскости (то есть близкой к одному из следующих выделенных направлений:  $\{100\}/\{100\}$ ,  $\{110\}/\{110\}$ ,  $\{111\}/\{111\}$ ) и две ГЗ с одной высокосимметричной ориентацией плоскости. Ориентация плоскости считалась близкой к высокосимметричной, если отклонение от соответствующего направления составляет менее  $10^\circ$ . ГЗ с двумя высокосимметричными ориентациями плоскости имеют относительно низкую энергию, что не является справедливым для ГЗ с одной ярко выраженной высокосимметричной ориентацией. Большинство рассмотренных малоугловых ГЗ не относятся к высокосимметричным в терминах ориентации плоскости, включая ГЗ с существенно пониженной энергией по сравнению со значениями, которые следовало бы ожидать исходя из модели Рида-Шокли.

За исключением малоугловых ГЗ, зависимость энергии ГЗ от разориентировки представляется достаточно гладкой функцией с двумя слабо выраженными минимумами.

Первый минимум, близкий к  $39^\circ$ , может быть связан с присутствием в выборке ГЗ  $\Sigma 9$ , второй минимум, близкий к  $60^\circ$ , по всей видимости, обусловлен наличием ГЗ  $\Sigma 3$ . Специальные ГЗ в терминах РСУ (как и случае статистического анализа, мы ограничили рассмотрение ГЗ с  $\Sigma \leq 35$ ) были отобраны из экспериментальной выборки, критерий Брендона [14] с параметром  $\theta_0 = 15^\circ$  использовался для идентификации. В действительности, порядка 68% ГЗ с углом разориентировки в диапазоне  $58\text{--}62,8^\circ$  были отнесены к ГЗ  $\Sigma 3$ , и около 40% ГЗ с углом разориентировки в диапазоне  $37\text{--}41^\circ$  относятся к ГЗ  $\Sigma 9$ .

На рисунке 20 изображена зависимость энергии специальных ГЗ в терминах РСУ от частоты их встречаемости. Частота встречаемости нормализована на величину, соответствующую модельному набору данных (набор II), который учитывает текстуру рассматриваемого образца.

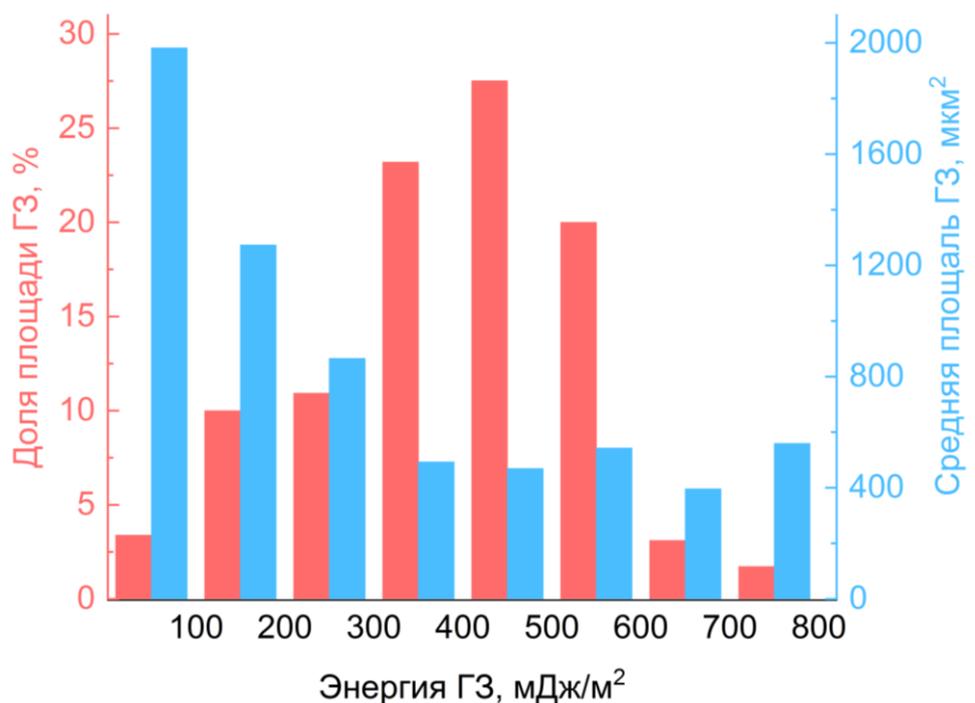


**Рисунок 20.** Энергия специальных ГЗ в терминах РСУ как функция их частоты встречаемости, нормированная на частоту встречаемости ГЗ в модельной выборке (набор II). Диапазон значений энергии для ГЗ общего типа заштрихован.

Несмотря на высокую частоту встречаемости ГЗ  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  и  $\Sigma 33$ , лишь ГЗ  $\Sigma 3$  имеют существенно пониженную энергию. Энергия всех остальных специальных ГЗ в терминах РСУ лежит в том же широком диапазоне, который характерен для ГЗ общего типа. Снижение энергии только для одного типа ГЗ ( $\Sigma 3$ ), хорошо согласуется с гипотезой о

трансформации специальных ГЗ в ГЗ общего типа с увеличением температуры отжига [77]. В процессе рекристаллизации не был зафиксирован аномальный рост зёрен, поэтому разориентировка данной выборки ГЗ близка к модельному распределению, учитывающему текстуру образца. Увеличение числа ГЗ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  также может быть связано с процессом двойникования.

Ярко выраженная обратная зависимость между энергией ГЗ и их частотой встречаемости была зафиксирована для поликристаллических никеля [25] и оксида магния [173]. Подобная корреляция, однако, не наблюдается для случая поликристаллической медной фольги. Как следует из рисунка 21, наибольшая суммарная площадь приходится на ГЗ со средней энергией по выборке. Распределение на рисунке 21, однако, ассиметрично, так как ГЗ с низкой энергией встречаются чаще высокоэнергетических. Асимметрия данного распределения может быть обусловлена структурой зёрен в фольге. Рекристаллизация не привела к существенной перестройке структуры большинства ГЗ и переходу их к ГЗ с низкой энергией. В тоже время площадь отдельных ГЗ увеличивалась/уменьшалась в зависимости от их энергии, о чем говорит распределение по удельной площади на одну ГЗ как функции энергии.



**Рисунок 21.** Распределение доли площади и средней площади ГЗ по энергии.

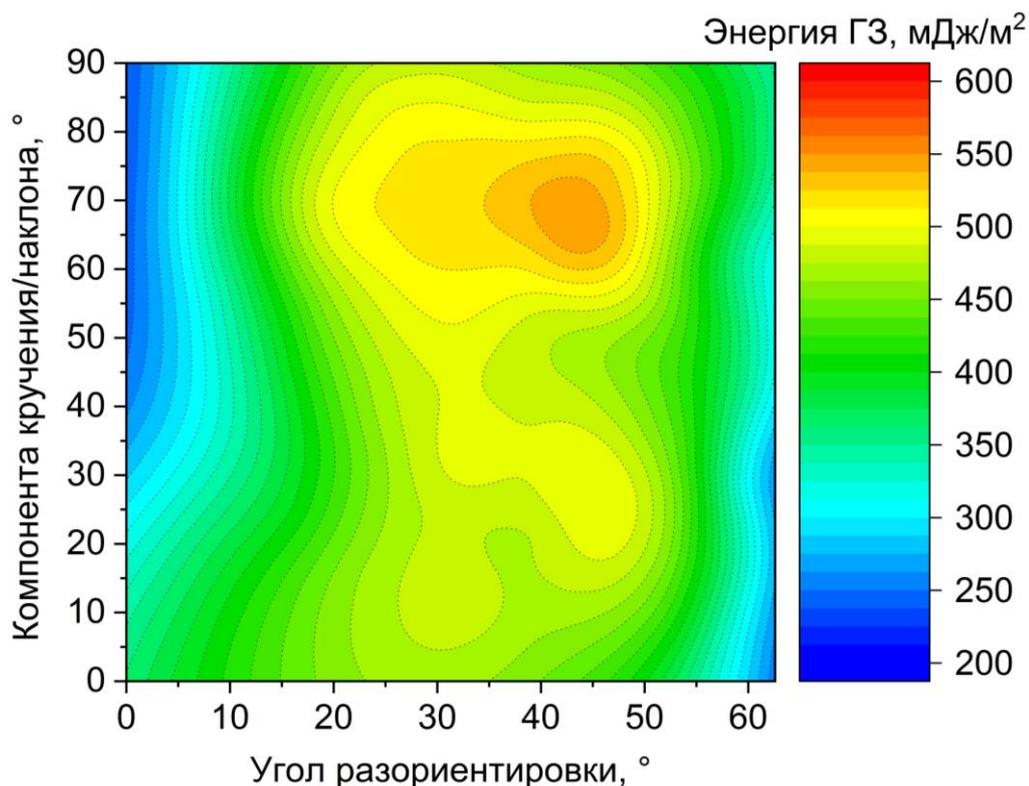
### 3.3.2 Компоненты кручения–наклона и анизотропия энергии ГЗ

Влияние ориентации плоскости на энергию ГЗ, среди прочего, рассмотрено в терминах компонент кручения-наклона. В качестве дополнительного параметра

использовался  $\angle(\omega, \nu)$  [174] — угол между осью разориентировки и нормалью к плоскости ГЗ. В таком случае, значение  $0^\circ$  соответствует чистой ГЗ кручения, значение  $90^\circ$  — чистой ГЗ наклона. Все возможные значения в диапазоне  $0^\circ < \angle(\omega, \nu) < 90^\circ$  соответствуют ГЗ смешанного типа в терминах компонент кручения-наклона.

Очевидно, что один лишь угол разориентировки (то есть один параметр) не достаточен для полноценного описания взаимосвязи между энергией ГЗ и ее разориентировкой, в особенности для ГЗ с большим углом разориентировки. Анализ в терминах компонент кручения/наклона ранее использовался в качестве дополнительного способа описания разориентировки ГЗ [172,174]. Как было продемонстрировано на примере сплава FeSi [174], где ГЗ кручения имеют увеличенную адсорбционную емкость атомов кремния. Данные результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе [172], где ГЗ кручения в среднем имеют более высокую энергию в интерметаллиде NiAl, что способствует адсорбции, и, как следствие, уменьшению энергии ГЗ именно такого типа. В тоже время, для отдельных специфических случаев было установлено, что ГЗ кручения могут иметь энергию ниже, чем ГЗ наклона с тем же углом разориентировки [18].

Зависимость энергии ГЗ от угла разориентировки и соотношения компонент кручения/наклона представлена на рисунке 22. Экспериментальные данные аппроксимированы гладкой функцией. Снижение энергии характерно для малоугловых ГЗ и для ГЗ с углом разориентировки порядка  $60^\circ$ , что обусловлено прежде всего присутствием в данной области двойниковых ГЗ  $\Sigma 3$ . Для ГЗ кручения характерно незначительное снижение энергии во всем диапазоне значений угла разориентировки. ГЗ с наибольшей энергией находятся в области  $30\text{--}45^\circ$  и  $\angle(\omega, \nu) = 60\text{--}80^\circ$ . Данная особенность согласуется с экспериментальными данными [18], полученными для симметричных ГЗ [28], а также результатами молекулярно-динамического моделирования. В тоже время различие в энергии, даже если брать в рассмотрение чистые ГЗ кручения и наклона, незначительно. Данный результат также согласуется с статистическим анализом частоты встречаемости ГЗ: частота встречаемости ГЗ с точки зрения соответствующей компоненты кручения/наклона значимо не отличается от соответствующего модельного распределения, учитывающего текстуру образца.



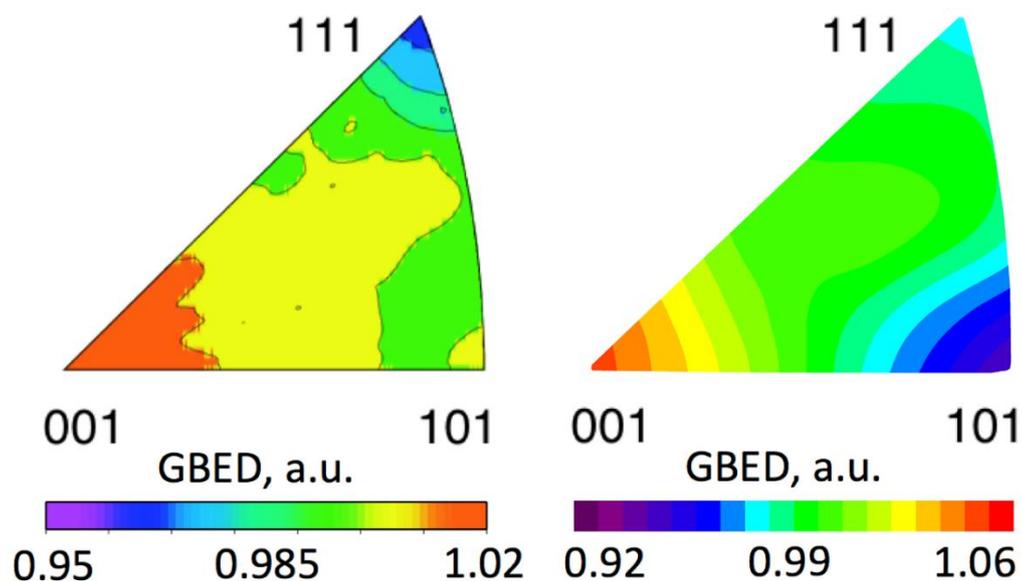
**Рисунок 22.** Энергия ГЗ как функция угла разориентировки и компонент кручения-наклона.

### 3.3.3 Ориентация плоскости и анизотропия энергии ГЗ

Существенное влияние ориентации плоскости на энергию ГЗ неоднократно подтверждалось экспериментально [175,176]. Для анализа количественной связи между энергией и ориентацией плоскости в качестве формы представления чаще всего используется азимутальная проекция. Стоит отметить, что при таком способе представления каждой ГЗ в общем случае (за исключением симметричных ГЗ) соответствует 2 точки на графике. Как и в случае всех вышеупомянутых способов представления того или иного подпространства макроскопических кристаллографических параметров, данная методология также вынужденно приводит к игнорированию одного или нескольких кристаллографических параметров, в рассматриваемом случае — разориентировки.

На рисунке 23 сопоставлены азимутальные проекции для зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости для рассматриваемой выборки и набора ГЗ в поликристаллическом образце никеля [25]. Данная выборка была получена с использованием метода Моравца [32]. В обоих случаях наблюдается ярко выраженный минимум для ориентации  $\{111\}$ . ГЗ  $\Sigma 3$  с данной ориентацией плоскости вносят доминирующий вклад в снижение энергии в этой области азимутальной проекции.

Максимум также в обоих случаях наблюдается для ориентации плоскости ГЗ, близкой к  $\{100\}$ . Наиболее существенное различие наблюдается для ориентации  $\{110\}$  — в данном случае для никеля не обнаружено какого-либо существенного отклонения средней энергии для всего ансамбля ГЗ, в то время как в случае меди наблюдается ярко выраженный минимум.



**Рисунок 23.** Энергия ГЗ (выборка для поликристаллического никеля [25] (слева) и представленная экспериментальная выборка (справа)) как функция ориентации плоскости. Азимутальная проекция.

Стоит особо отметить, что диапазон варьирования энергии ГЗ в зависимости от ориентации плоскости существенно меньше аналогичного диапазона для случая разориентировки. Таким образом, рассмотрение ориентации плоскости без учёта остальных степеней свободы кристаллографического строения ГЗ не позволяет составить полноценное представление о зависимости  $GBED(GBCD)$ . Более того, вышеуказанный подход полностью игнорирует различие между симметричными и несимметричными ГЗ.

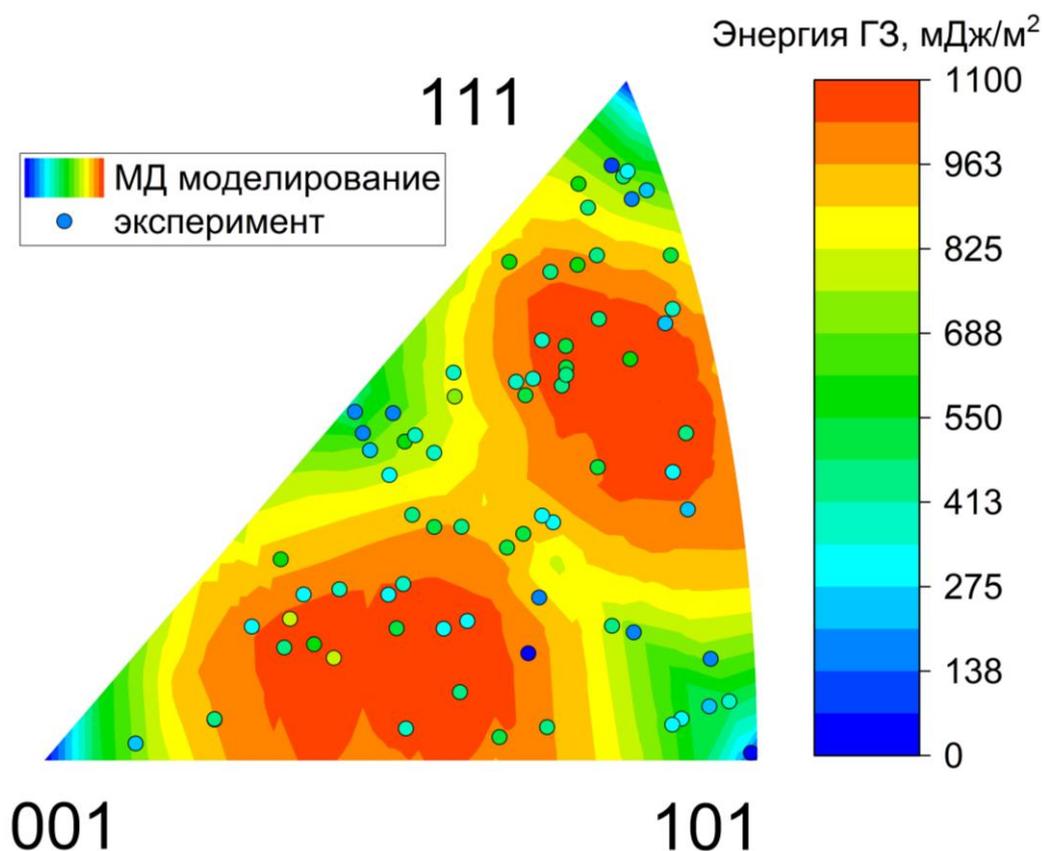
Как было отмечено ранее, широко используемое представление зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости с помощью азимутальной проекции игнорирует возможную асимметрию ГЗ. Чтобы учесть данную особенность, мы рассмотрели для каждой ГЗ две ориентации плоскости отдельно. В таблице 2 приведены ГЗ, для которых ориентация хотя бы одной из плоскостей близка к высокосимметричному направлению (отклонение не превышает  $10^\circ$ ). Такое значение максимального отклонения выбрано исходя из ошибки определения ориентации плоскости, связанной с отклонением ГЗ от положения, перпендикулярного свободной поверхности. Энергия ГЗ с одной

высокосимметричной ориентацией плоскости не отличается значительно от среднего значения по всему ансамблю. Напротив, в случае ГЗ, имеющих две схожих ориентации плоскости, близкие к выделенному направлению ( $\{100\}/\{100\}$ ,  $\{110\}/\{110\}$  или  $\{111\}/\{111\}$ ), наблюдается существенное снижение энергии. Это справедливо даже для случая ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к  $\{100\}/\{100\}$ , хотя в представленной выборке имеется только одна подобная ГЗ. В случае ГЗ, образованных двумя различными высокосимметричными плоскостями, существенного отличия в энергии от среднего значения по ансамблю не наблюдается.

**Таблица 2.** Нормированные значения энергии ГЗ и их доля в экспериментальной выборке.

Индексы плоскостей	$\{100\}/-$	$\{111\}/-$	$\{110\}/-$
$\gamma_{gb}/\gamma_{av}$	1,06	1,08	0,97
Доля ГЗ, %	10,2	11,1	10,5
Индексы плоскостей	$\{100\}/\{100\}$	$\{111\}/\{111\}$	$\{110\}/\{110\}$
$\gamma_{gb}/\gamma_{av}$	0,51	0,62	0,66
Доля ГЗ, %	0,2	1,6	2,0
Индексы плоскостей	$\{111\}/\{100\}$	$\{111\}/\{110\}$	$\{100\}/\{110\}$
$\gamma_{gb}/\gamma_{av}$	0,93	1,11	0,72
Доля ГЗ, %	2,0	2,0	0,2

На рисунке 24 представлена азимутальная проекция, содержащая информацию об энергии 400 симметричных ГЗ наклона, полученную методом молекулярно-динамического моделирования. Представленная поверхность получена в результате сглаживания. Кроме того, в виде отдельных точек на график нанесены ГЗ из экспериментальной выборки, для которых ориентации плоскости ГЗ относительно обеих стыкующихся зёрен совпадают в пределах экспериментальной погрешности ( $7^\circ$ ).



**Рисунок 24.** Сопоставление значений энергии для 74 ГЗ наклона, полученных экспериментально, и 400 симметричных ГЗ наклона, рассчитанных с использованием молекулярно-динамического моделирования.

Для энергий ГЗ, полученных методом молекулярно-динамического моделирования, наблюдаются 4 отчетливо выраженных минимума, соответствующих ориентации плоскости  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{311\}$ . Как было установлено ранее, для данной подвыборки имеется ярко выраженная прямая зависимость между энергией и свободным избыточным объёмом ГЗ [156]. Что касается экспериментальной подвыборки, наблюдается схожая тенденция к снижению энергии для ГЗ с ориентацией плоскости, близкой к выделенным направлениям. Однако, также присутствуют несколько исключений из данной закономерности, которые можно связать с особенностями данного способа представления — полностью игнорируется компонента кручения.

Для анализа влияния компоненты кручения были отобраны симметричные ГЗ, имеющие ориентацию плоскости, близкую к одному из трёх направлений с низкой энергией (плоскости  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{311\}$ ). Как следует из рисунка 25, наличие выраженных энергетических минимумов связано прежде всего со специальным ГЗ в терминах РСУ, а именно — ГЗ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  (выражен достаточно слабо), что согласуется с результатами, полученными для полной экспериментальной выборки.

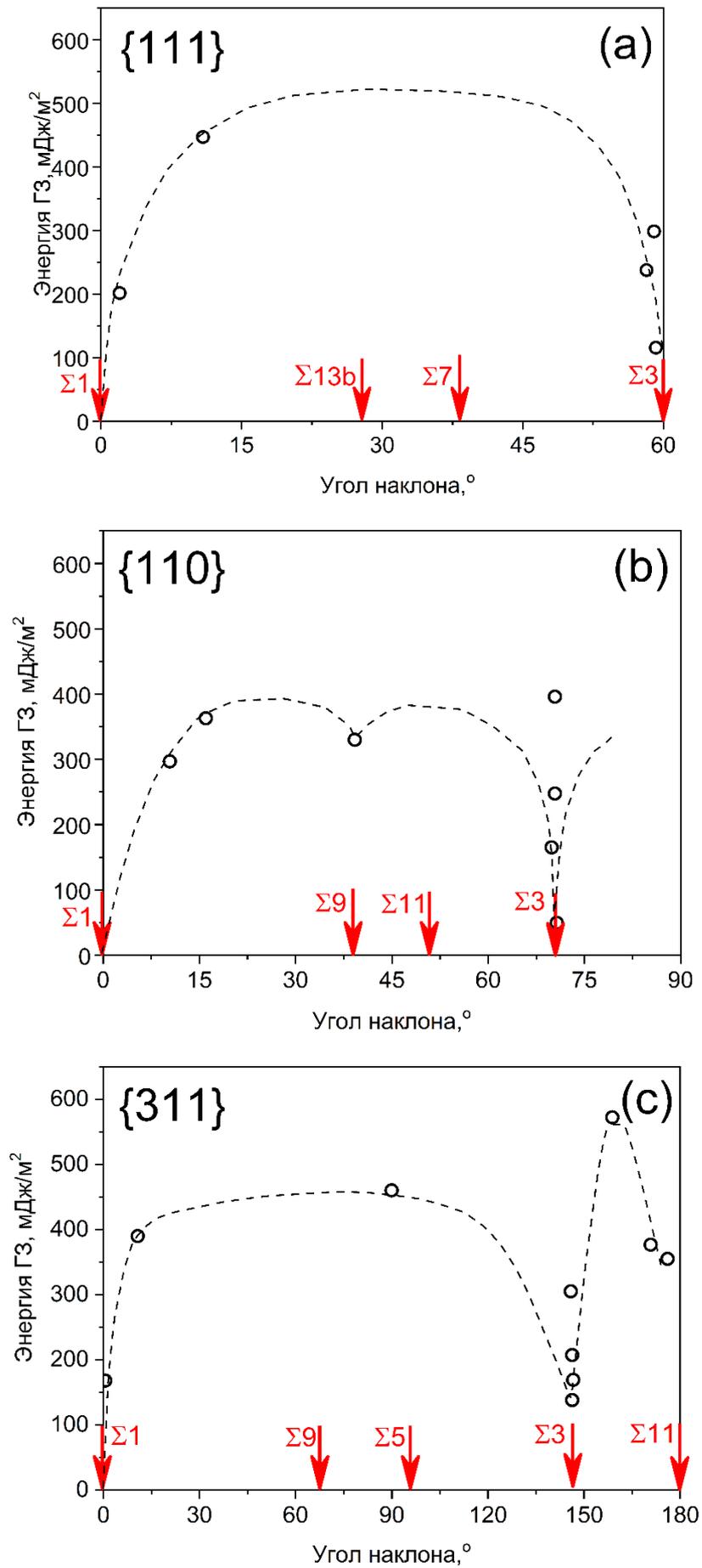
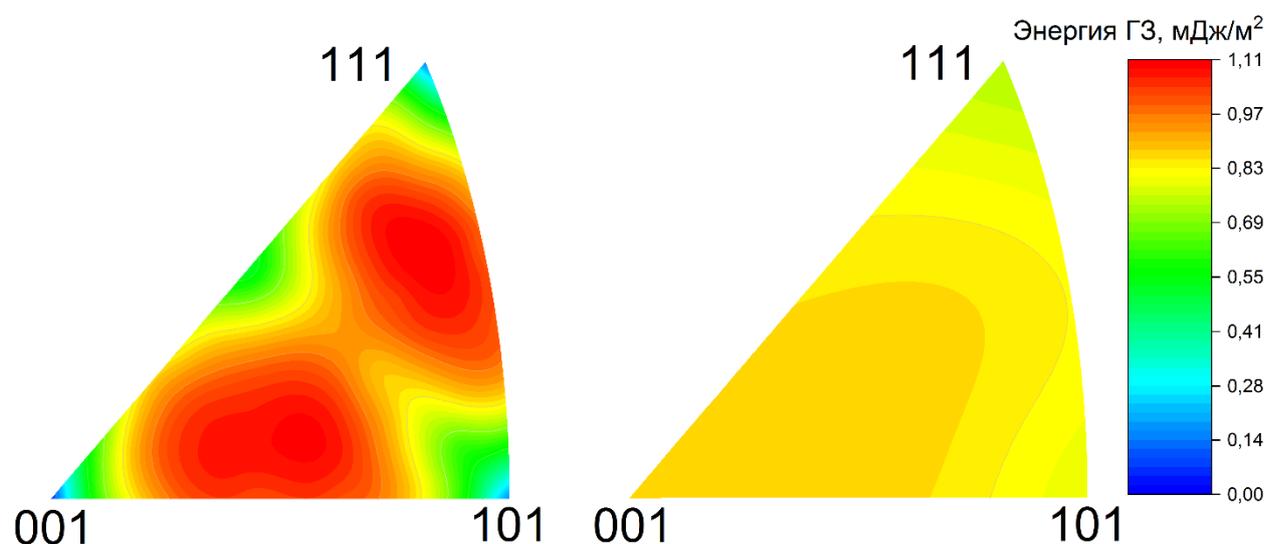


Рисунок 25. Зависимость энергии симметричных ГЗ от угла наклона.

Кроме того, использование данного способа представления ориентации плоскости ГЗ — азимутальной проекции — для отображения её влияния на энергию ГЗ, предполагает использование нескольких свободных параметров, с произвольным выбором значений. Прежде всего речь идёт о параметре сглаживания, определяющем форму аппроксимирующей поверхности. Изменение данной величины может приводить к качественному изменению представления зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости. На рисунке 26 представлены азимутальные проекции, отличающиеся параметром сглаживания.



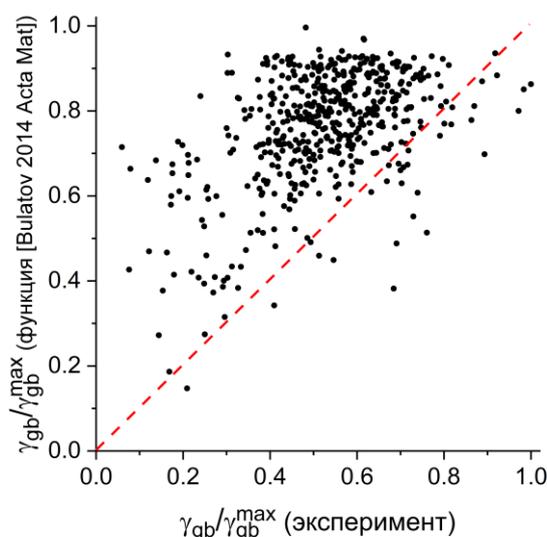
**Рисунок 26.** Зависимость энергии ГЗ от ориентации плоскости при разных значениях сглаживающего параметра (0,05 и 290). Азимутальная проекция.

Увеличение значения параметра сглаживания ведёт к исчезновению энергетического минимума, соответствующего ориентации плоскости  $\{110\}$ . В данном случае можно провести аналогию с методом определения энергии, предложенным Моравцем, и размером доменов, используемым в рамках данного метода для дискретизации пространства кристаллографических параметров ГЗ. С увеличением доменов происходит дальнейшее “сглаживание” энергетического ландшафта, и, как следствие — потеря минорных особенностей строения  $GBED(GBCD)$ . Устойчивость отдельных минимумов к сглаживанию, из общих соображений, определяется их глубиной и локализованностью. Так, когерентные двойниковые ГЗ имеют наибольший угловой диапазон, и, соответственно, наиболее устойчивы к сглаживанию (рисунок 26).

### 3.3.4 Сопоставление энергии ГЗ, полученных экспериментально и рассчитанных с помощью аппроксимирующей функции Булатова

Как было отмечено выше, полноценное покрытие пространства 5DOF экспериментальными данными с высокой плотностью крайне затруднительно. Поэтому вынужденной мерой является построение аппроксимирующих аналитических моделей, которые позволили бы получить значение энергии для произвольной ГЗ. Одна из таких моделей, предложенная Булатовым [58], в качестве опорных данных базируется на результаты молекулярно-динамического моделирования, проведенного для 388 ГЗ в металлах с ГЦК решёткой [28].

Для представленной экспериментальной выборки ГЗ, исходя из определенных кристаллографических параметров, нами были рассчитаны энергии методом, предложенным Булатовым [58]. На рисунке 27 представлено сравнение энергий ГЗ, рассчитанных данным методом, и экспериментальных значений, полученных в результате измерения двугранных углов в канавках термического травления. Корреляция между значениями, полученными двумя независимыми методами практически отсутствует, коэффициент детерминации близок к нулю ( $R^2 = 0,237$ ). Схожая ситуация была отмечена в работе [177], где значения, полученные методом молекулярно-динамического моделирования сравнивали со значениями, извлеченными методом Моравца.



**Рисунок 27.** Сопоставление значений энергии ГЗ, полученных экспериментально (методом канавок термического травления) и с помощью аппроксимирующей функции [58].

Возможность воспроизведения взаимосвязи  $GBED(GBCD)$  с помощью аппроксимирующих функций зависит среди прочего от разнообразия и качества (определяемого точностью вычислительного метода) опорных данных. Исходная выборка из 388 ГЗ включает в себя специальные ГЗ в терминах РСУ и ГЗ, имеющие ориентацию плоскости, близкую к выделенным направлениям. Таким образом, аппроксимирующая функция исходно предполагает наличие особенностей на энергетической поверхности только для данных подмножеств ГЗ, а учитывая суммарную численность выборки, общее количество минимумов не превышает нескольких десятков. Однако исходя из имеющихся данных для функциональной зависимости энергии ГЗ от ориентации плоскости для отдельных ГЗ с фиксированной разориентировкой [176,178], можно утверждать, что количество минимумов и особенностей для  $GBED(GBCD)$  гораздо выше.

Структура зависимости  $GBED(GBCD)$  остается под вопросом — поверхность, соответствующая ориентации плоскости (часто представимое в виде диаграмм Вульфа [176,178]), возможно, относится к фрактальным, то есть характеризуется наличием бесконечного количества энергетических минимумов (в предельном случае, при температуре, стремящейся к 0 К).

### 3.4 Молекулярно-динамическое моделирование неустойчивого равновесия кристаллического зародыша в системе медь-свинец

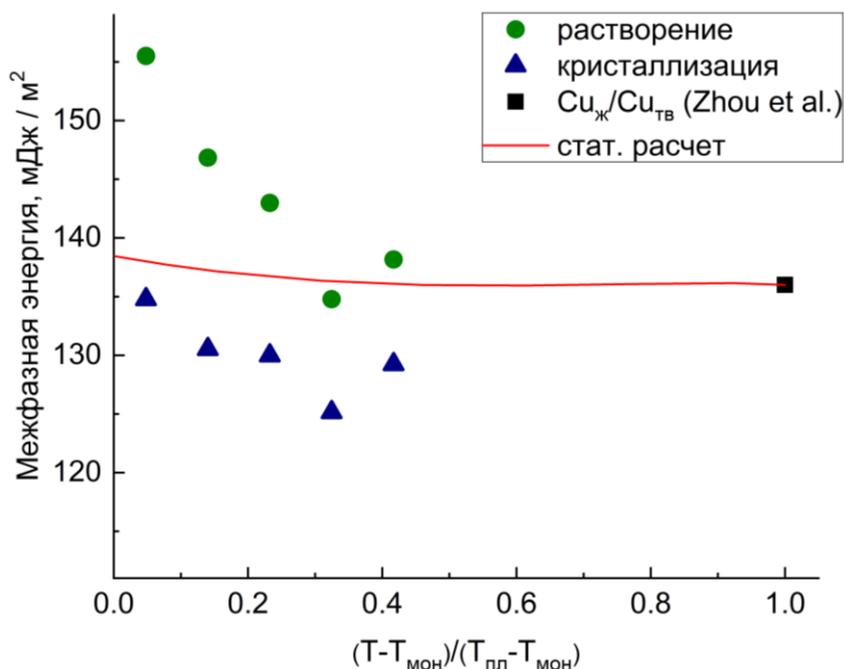
Молекулярно-динамическое моделирование процесса роста/растворения кристаллического зародыша в пересыщенном расплаве проводилось в максимально доступном температурном диапазоне (1025–1125 К). Нижней границей диапазона стала температура, соответствующая линии солидуса (состояние монотектики) — 1012 К. Здесь и далее используются значения, соответствующие расчётной фазовой диаграмме, полученной с использованием того же гетероатомного потенциала [179], что и для данного молекулярно-динамического моделирования.

С ростом температуры содержание меди в равновесном расплаве увеличивается. Учитывая особенность представленного метода расчёта межфазной энергии, это затрудняет достижение пересыщения, и, как следствие, приводит к росту соответствующего критического зародыша. Для использования уравнения Фрейндлиха–Оствальда необходимо поддержание состава расплава постоянным в ходе моделирования, однако в результате роста/растворения кристаллического зародыша, размеры которого сопоставимы с модельной ячейкой, это условие не выполняется. Данная особенность ставит ограничения на максимальные допустимые значения температуры моделирования.

Для каждой из рассматриваемых температур (1025–1125°C) проводилась серия модельных расчётов, отличающихся между собой исходным составом расплава (величиной пересыщения) и/или размером сферического кристаллического зародыша. В ходе каждого расчёта отслеживалось количество атомов в модельной ячейке, относящихся к кристаллической фазе, что позволило определить направление изменения размера зародыша. Значение межфазной энергии для заданной температуры считалось равным среднеарифметическому между значениями межфазной энергии, полученными для наименьшего из увеличивающихся (кристаллизующихся) и наибольшего из уменьшающихся (растворяющихся) кристаллов. Значения, рассчитанные таким способом, представлены на рисунке 28. Расчёт для каждого эксперимента проводился по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{rRT}{2V_m} \ln \frac{a}{a_0} \quad (50)$$

где  $r$  — радиус исходного зародыша,  $V_m$  — молярный объём меди,  $a$  — активность меди в растворе.



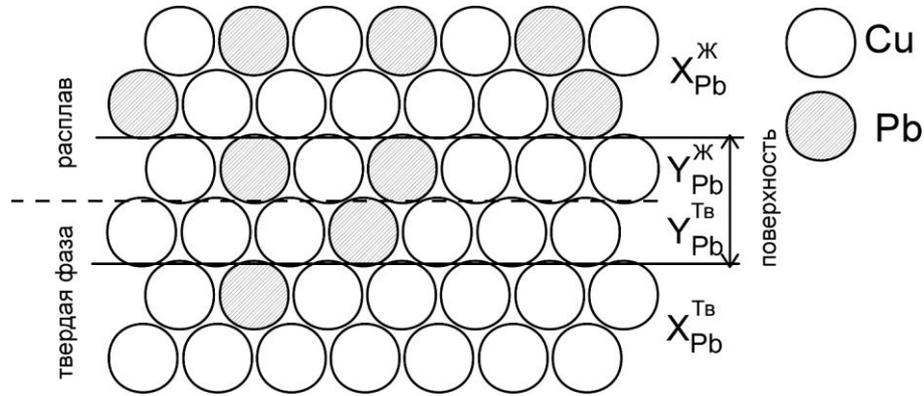
**Рисунок 28.** Зависимость межфазной энергии от приведенной температуры, полученная молекулярно-динамическим моделированием методом внедренного атома (EAM). ● — максимальные растворяющиеся зародыши, ▲ — минимальные растущие зародыши, ■ — межфазная энергия в однокомпонентной системе, кривая — расчёт по уравнению 51.

Значения межфазной энергии для всего температурного диапазона составили 130–145 мДж/м<sup>2</sup>, что согласуется с ранее полученными результатами для однокомпонентной системы [180] (медь), при экстраполяции полученных данных на температуру плавления меди (1012 К согласно расчётной фазовой диаграмме). Значения межфазной энергии для меди на границе раздела кристалл/расплав составили  $136 \pm 3$  и  $149 \pm 14$  мДж/м<sup>2</sup> и получены с использованием метода критического зародыша и капиллярных волн, соответственно. Полученные нами величины также хорошо согласуются с данными эксперимента при определении межфазной энергии на границе раздела кристалл/расплав в меди, рассчитанными по снижению температуры плавления сферических медных частиц [124].

Согласно имеющимся данным, в системе медь-свинец на границе раздела расплав/газ свинец проявляет значительную поверхностную активность [181]; в рамках модели [182] поверхностное натяжение расплава уменьшается в два раза при введении в состав 2 атомных % свинца, и отсутствие заметного влияния свинца межфазную энергию в данной системе может показаться контринтуитивным результатом.

К сожалению, экспериментальные данные для значений межфазной энергии на границе кристалл/расплав в системе медь-свинец отсутствуют (для рассматриваемого температурного диапазона). При температурах выше точки монотектики определить данную величину на основании анализа капиллярного равновесия не представляется возможным из-за полного растекания расплава по поверхности кристаллической меди [181] и смачивания расплавом ГЗ [123].

Для независимой оценки адсорбционной активности свинца на межфазной границе раздела кристалл/расплав также был проведен расчёт согласно методологии, предложенной в работе [183]. В рамках данной модели межфазная граница раздела представляется в предельно упрощенном виде как два соприкасающихся, упорядоченных атомных слоя, “жидкого” и “твёрдого” (рисунок 29).



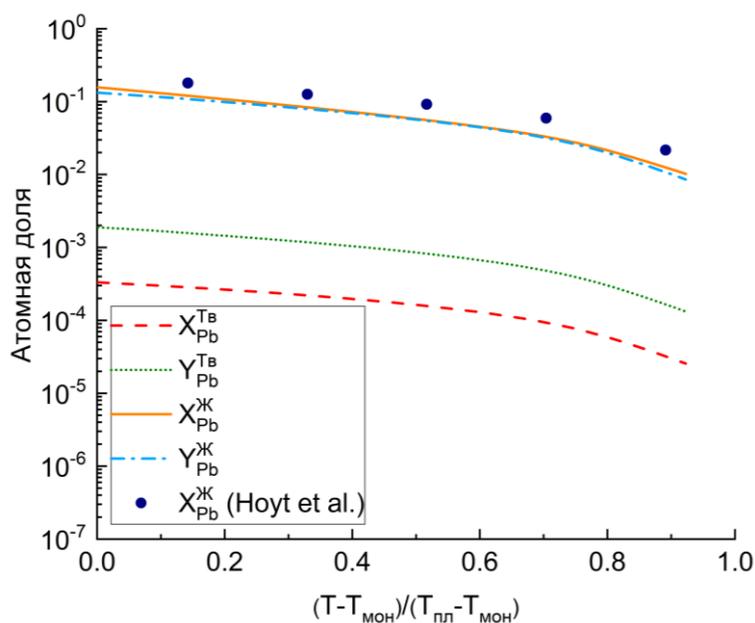
**Рисунок 29.** Двухслойная модель межфазной поверхности твердое тело–жидкость в бинарной системе Cu–Pb.

Атомы жидкого слоя находятся в узлах квазикристаллической решётки, изоморфной и когерентной решётке кристалла. При расчёте энергии системы учитывались только взаимодействия в первой координационной сфере. Межфазная энергия  $\sigma$  в рамках данной модели вычисляется исходя из следующего выражения:

$$\begin{aligned} \sigma \Omega_m = & y_A^S \sigma_A^0 \Omega_m + y_B^S \sigma_B^0 \Omega_m + RT \sum_j \left( y_A^j \ln \frac{y_A^j}{x_A^j} + y_B^j \ln \frac{y_B^j}{x_B^j} \right) + \\ & + n \sum_j \lambda_{AB}^j y_A^j y_B^j + m \lambda_{AB}^L (y_A^L y_B^S + y_B^L y_A^S) - (n + m) \sum_j \lambda_{AB}^j (y_A^j x_B^j + y_B^j x_A^j - x_A^j x_B^j) \end{aligned} \quad (51)$$

где  $x_k^j$  и  $y_k^j$  — доли компонента  $k$  в объёме и на поверхности фазы  $j$ ,  $\lambda_{AB}^j$  — теплота смешения  $A$  с  $B$  при бесконечном разведении в фазе  $j$ ,  $\Omega_m$  — молярная площадь,  $\sigma_k^0$  — межфазная энергия на границе кристалл/расплав в однокомпонентной системе на основе  $k$ ,  $n$  и  $m$  — доли связей атома в плотноупакованной и в прилегающей плоскостях

соответственно. Параметры  $\lambda_{AB}^j$  и  $x_k^j$  вычисляются на основе расчётной фазовой диаграммы. Величина межфазной энергии минимизируется путем варьирования параметров  $y_k^j$ . Согласно имеющимся данным, данная модель, несмотря на свою простоту, с высокой точностью описывает зависимость межфазной энергии на границе кристалл/расплав от концентрации меди в тройной системе Fe-Cu-Pb [183] и позволяет получить значение поверхностной активности третьего компонента для ряда тройных систем. В качестве входного параметра выступает также значение межфазной энергии чистого компонента — меди ( $\sigma_{Cu}^0$ ). В данном случае использовалось значение, полученное в работе [180] с использованием аналогичного метода (критического зародыша) — 136 мДж/м<sup>2</sup>. Результаты статистических расчётов, представленные на рисунке 30, количественно согласуются со значениями, полученные с использованием молекулярно-динамического моделирования методом критического зародыша. В рассматриваемом температурном диапазоне межфазная энергия практически постоянна, что, по всей видимости, обусловлено отсутствием заметной адсорбции свинца на межфазной поверхности (рисунок 28).



**Рисунок 30.** Зависимость атомной доли свинца от приведенной температуры в объёмных фазах  $X_{Pb}$  (по фазовой диаграмме и по результатам МД моделирования) и в поверхностных монослоях  $Y_{Pb}$  (по статистическим расчётам из уравнения 51).

## 4 Заключение

### 4.1 Основные итоги выполненного исследования

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию взаимосвязи энергии границ зёрен в поликристаллической медной фольге и их кристаллографических параметров, а также определению влияния состава двухкомпонентного расплава медь-свинец на межфазную энергию границы кристалл/расплав.

К моменту начала данного исследования уже был накоплен значительный объём экспериментальных данных, содержащих информацию о кристаллографическом строении и энергии внутренних границ раздела — границах зёрен. Однако основная их часть представляет из себя относительно небольшие (порядка нескольких десятков) серии измерений точным методом (канавок термического травления) для высокосимметричных границ зёрен, отличающихся одним параметром, как правило, углом поворота вокруг оси разориентировки. Такие границы составляют весьма ограниченное подмножество всех границ зёрен в реальных поликристаллических образцах, и не позволяют составить общее представление о взаимосвязи “кристаллографическая структура-энергия”. Альтернативный подход с использованием полуавтоматической процедуры послойного секционирования поликристаллов позволил получить информацию о строении больших выборок границ зёрен, включая границы общего типа. Высокая размерность пространства макроскопических кристаллографических параметров, к сожалению, вынуждает использовать в этом случае упрощённый способ рассмотрения капиллярного равновесия. Дискретизация пространства параметров с большим размером доменов приводит к “сглаживанию” многомерной функции энергии границ зёрен и занижению анизотропии межзёренной энергии.

Необходимость в применении точного метода измерения энергии границ зёрен (канавок термического травления) для представительной выборки, содержащей, в том числе, границы зёрен общего типа, привела к необходимости использовать поликристаллические образцы со специфической организацией сети внутренних границ раздела. Разработанная нами методика позволила получить колончатообразную сеть границ зёрен, ориентированных практически перпендикулярно поверхности образца, и отказаться от серийного секционирования. В результате были определены кристаллографические параметры и энергия для более чем пятисот границ зёрен, что на порядок превышает численность аналогичных выборок, полученных ранее с использованием метода канавок термического травления.

Основываясь на полученных данных о кристаллографическом строении, был проведён анализ частоты встречаемости границ зёрен различных типов. Среди специальных границ зёрен к наиболее часто встречающимся относятся границы с плотностью совпадающих узлов  $1/3$ ,  $1/9$ ,  $1/33$ . В целом это согласуется с ранее установленной закономерностью: границы с плотноупакованными рядами атомов обладают пониженной энергией и более устойчивы к рекристаллизационному отжигу.

Однако в случае ориентации плоскости подобная картина не наблюдается, и частоту встречаемости границ зёрен как функцию ориентации составляющих их плоскостей определяет специфика организации сети внутренних границ раздела. Другими словами, “двумерные”, т.е. с одним слоем зёрен, поликристаллические фольги демонстрирует уникальное характеристическое распределение границ зёрен, в незначительной мере зависящее от энергии границ зёрен с заданной ориентацией плоскости.

Полученные в ходе выполнения работы данные также позволили провести детальное рассмотрение энергии границ зёрен в меди как функцию их кристаллографического строения. Несмотря на то, что представленная выборка существенно превосходит ранее полученные, построение полноценной аппроксимирующей поверхности не представляется возможным. Вместо этого мы прибегли к иерархическому подходу анализа данных, который заключается в последовательном сокращении числа свободных параметров и рассмотрении всё более узких подмножеств границ зёрен. В рамках традиционных концепций, увязывающих анизотропию межзёренной энергии с углом разориентировки и компонентами кручения/наклона (4 свободных параметра) и ориентацией плоскости (3 свободных параметра), не удалось выявить отчетливой функциональной зависимости. При рассмотрении выборок границ зёрен с меньшим количеством свободных параметров, например, симметричных границ зёрен кручения (один свободный параметр), удалось выявить новые подмножества специальных границ зёрен, то есть границы зёрен с низкой энергией. В частности, к таким границам относятся симметричные границы зёрен с ориентацией плоскости  $\{101\}$  и  $\{311\}$ .

Вышеупомянутые типы специальных границ зёрен не были выявлены ранее, по всей видимости, в силу особенности метода капиллярного вектора, активно применяемого для анализа больших выборок границ зёрен. Итерационная процедура решения системы уравнений Херринга, как отмечалось выше, предполагает дискретизацию пространства кристаллографических параметров. Кроме того, вклад вращательных компонент в капиллярное равновесие учитывается неявным образом. Как было показано нами путём сопоставления значений энергии границ зёрен, полученных двумя методами, вращательные компоненты оказывают существенное влияние и составляют порядка 20 процентов от среднего значения межзёренной энергии. Таким образом, пренебрежение ими может приводить к существенной ошибке при определении энергии границ зёрен.

Экспериментальное определение межфазной энергии на границе кристалл/расплав в металлических системах сопряжено с необходимостью проведения сложных высокотемпературных экспериментов. Альтернативный подход, базирующийся на атомистическом моделировании процесса растворения/роста сферических кристаллических зародышей в расплаве ранее был применен для однокомпонентных систем. Нами была обобщена данная методология для многокомпонентных систем. С помощью уравнения Фрейндлиха–Оствальда была рассчитана межфазная энергия на

границе кристалл меди/пересыщенный расплав медь-свинец. Кроме того, была установлена незначительная поверхностная активность атомов свинца на данной межфазной поверхности, в отличие от свободной поверхности меди.

#### 4.2 Рекомендации по использованию полученных результатов

Как отмечалось ранее, представленная выборка границ зёрен, включающая информацию об их кристаллографическом строении и энергии, существенно превосходит ранее рассмотренные и является самым представительным набором данных о границах зёрен в материалах с гранецентрированной кубической кристаллической решёткой. Однако, её недостаточно для построения 5-параметрической функции, связующей энергию и все макроскопические параметры. Тем не менее, представленные данные могут быть использованы для построения аналитических функций, описывающих зависимость энергии от нескольких (одного или двух) кристаллографических параметров.

Отдельно следует предостеречь от необдуманного использования методологии, предложенной для определения межфазной энергии на границе кристалл/расплав в биметаллических системах. Базовая методика атомистического моделирования — молекулярная динамика — относится к группе полуэмпирических методов. Другим словами, параметры, описывающие взаимодействие между атомами, как правило, сознательно “подгоняются” для воспроизведения значений тех или иных свойств, полученных экспериментально. В рамках данной работы использовался потенциал межатомного взаимодействия, ранее зарекомендовавший себя как подходящий для воспроизведения свойств межфазной поверхности кристалл/расплав. Аналогичное требование справедливо и в случае применения данной методологии для других бинарных металлических систем.

#### 4.3 Перспективы дальнейшей разработки темы

- Применение предложенного иерархического подхода для анализа зависимости энергии границ зёрен от их кристаллографических параметров для материалов с иным типом кристаллической решётки (например, гексагональной или объёмноцентрированной).
- Исследование зависимости энергии границ зёрен от их кристаллографических параметров в присутствии поверхностно активной добавки, сегрегированной на границах зёрен.
- Обобщение методики, предложенной для определения межфазной энергии кристалл/расплав, на трёхкомпонентные системы.

## 5 Выводы

- 1) Разработана методика получения медной фольги со сквозным зерном и с границами зёрен, ориентированными преимущественно перпендикулярно поверхности образца, определена ориентация зёрен и плоскостей границ зёрен методом дифракции отраженных электронов.
- 2) В поликристаллических образцах фольги установлена доля границ зёрен различных типов. Установлено, что среди границ специального типа наиболее часто встречаются границы с плотностью совпадающих узлов  $1/3$ ,  $1/9$ ,  $1/33$ , характеризующиеся повышенной устойчивостью к рекристаллизации.
- 3) Методом канавок термического травления определена энергия для представительной выборки, включающей 515 границ зёрен. Установлена зависимость энергии границ зёрен от разориентировки соседних зёрен. Впервые экспериментально и с применением молекулярно-динамического моделирования показано, что только симметричные границы зёрен с ориентацией плоскости  $\{111\}$ ,  $\{101\}$  и  $\{311\}$  имеют низкую энергию, что не характерно для несимметричных границ зёрен, плоскость которых описывается такими индексами только в одном из смежных зёрен.
- 4) Показано, что вращательные компоненты энергии границ зёрен вносят существенный вклад (до 20%) в капиллярное равновесие по линии контакта трёх зёрен.
- 5) Проведена оценка величины межфазной энергии границы раздела медь/расплав медь-свинец с помощью разработанной оригинальной методики анализа неустойчивого равновесия критического зародыша с пересыщенным двухкомпонентным расплавом, базирующейся на молекулярно-динамическом моделировании, в температурном диапазоне 1025-1125 К. Определённые с помощью указанной методики значения межфазной энергии и энергии границ зёрен позволяют рассчитать долю границ зёрен, которая должна смачиваться соответствующим расплавом, а также оценить степень снижения прочности поликристалла в контакте с расплавом.

## 6 Список литературы

1. Watanabe T., Tsurekawa S. The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, № 15–16. – P. 4171–4185.
2. Randle V. Twinning-related grain boundary engineering // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52, № 14. – P. 4067–4081.
3. Randle V., Owen G. Mechanisms of grain boundary engineering // *Acta Mater.* – 2006. – Vol. 54, № 7. – P. 1777–1783.
4. Randle V. Grain boundary engineering: an overview after 25 years // *Mater. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 26, № 3. – P. 253–261.
5. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46, № 12. – P. 4095–4115.
6. Meng X. et al. Grain Boundary Engineering for Achieving High Thermoelectric Performance in n-Type Skutterudites // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – Vol. 7, № 13. – P. 1602582.
7. Patala S., Mason J.K., Schuh C.A. Improved representations of misorientation information for grain boundary science and engineering // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57, № 8. – P. 1383–1425.
8. Rohrer G.S. Grain boundary energy anisotropy: a review // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46, № 18. – P. 5881–5895.
9. Hargreaves F., Hills R.J. Work-softening and a theory of intercrystalline cohesion // *J. Inst. Met.* – 1929. – Vol. 41. – P. 257.
10. Duparc O.B.M.H. A review of some elements in the history of grain boundaries, centered on Georges Friedel, the coincident ‘site’ lattice and the twin index // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46, № 12. – P. 4116–4134.
11. Kronberg M.L., Wilson F.H. Secondary recrystallization in copper // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1949. – Vol. 1947, № 185. – P. 501–514.
12. Aust K.T., Rutter J.W. Grain boundary migration in high-purity lead and dilute lead-tin alloys // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* – 1959. – Vol. 215, № 1. – P. 119–127.
13. Brandon D.G. et al. A field ion microscope study of atomic configuration at grain boundaries // *Acta Metall.* – 1964. – Vol. 12, № 7. – P. 813–821.

14. Brandon D.G. The structure of high-angle grain boundaries // *Acta Metall.* – 1966. – Vol. 14. – P. 1479–1484.
15. Read W.T., Shockley W. Dislocation models of crystal grain boundaries // *Phys. Rev.* – 1950. – Vol. 78, № 3. – P. 275.
16. Sutton A.P., Balluffi R.W. Overview no. 61 On geometric criteria for low interfacial energy // *Acta Metall.* – 1987. – Vol. 35, № 9. – P. 2177–2201.
17. Rosenhain W., Ewen D. The Intercrystalline Cohesion of Metals (Second Paper) // *J. Inst. Met.* – 1913. – Vol. 10. – P. 119.
18. Gjostein N.A., Rhines F.N. Absolute interfacial energies of [001] tilt and twist grain boundaries in copper // *Acta Metall.* – 1959. – Vol. 7, № 5. – P. 319–330.
19. Shockley W. Imperfections in nearly perfect crystals: symposium held at Pocono Manor, October 12-14, 1950. – Wiley, 1952.
20. Weins M. et al. Structure of high angle grain boundaries // *Scr. Metall.* – 1969. – Vol. 3, № 8. – P. 601–603.
21. Ashby M.F., Spaepen F., Williams S. The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra // *Acta Metall.* – 1978. – Vol. 26, № 11. – P. 1647–1663.
22. Gleiter H. On the structure of grain boundaries in metals // *Interfacial Aspects of Phase Transformations.* – 1982. – P. 199–222.
23. Frolov T. et al. Structural phase transformations in metallic grain boundaries // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1899.
24. Mullins W.W. Theory of thermal grooving // *J. Appl. Phys.* – 1957. – Vol. 28, № 3. – P. 333–339.
25. Li J., Dillon S.J., Rohrer G.S. Relative grain boundary area and energy distributions in nickel // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57, № 14. – P. 4304–4311.
26. Ratanaphan S., Yoon Y., Rohrer G.S. The five parameter grain boundary character distribution of polycrystalline silicon // *J. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 49, № 14. – P. 4938–4945.
27. Ratanaphan S. et al. Grain boundary character distribution in electroplated nanotwinned copper // *J. Mater. Sci.* – 2017. – Vol. 52, № 7. – P. 4070–4085.
28. Olmsted D.L., Foiles S.M., Holm E.A. Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. Grain boundary energy // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57, № 13. – P. 3694–3703.

29. Hasson G.C., Goux C. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination // *Scr. Metall.* – 1971. – Vol. 5, № 10. – P. 889–894.
30. Hasson G. et al. Theoretical and experimental determinations of grain boundary structures and energies: Correlation with various experimental results // *Surf. Sci.* – 1972. – Vol. 31. – P. 115–137.
31. Miura H., Kato M., Mori T. Temperature dependence of the energy of Cu [110] symmetrical tilt grain boundaries // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1994. – Vol. 13, № 1. – P. 46–48.
32. Morawiec A. Method to calculate the grain boundary energy distribution over the space of macroscopic boundary parameters from the geometry of triple junctions // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48, № 13. – P. 3525–3532.
33. Saylor D.M., Morawiec A., Rohrer G.S. Distribution of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51, № 13. – P. 3663–3674.
34. Dillon S.J., Rohrer G.S. Characterization of the grain-boundary character and energy distributions of yttria using automated serial sectioning and EBSD in the FIB // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, № 7. – P. 1580–1585.
35. Wolf D., Phillpot S. Role of the densest lattice planes in the stability of crystalline interfaces: A computer simulation study // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1989. – Vol. 107. – P. 3–14.
36. Wolf D. Correlation between structure, energy, and ideal cleavage fracture for symmetrical grain boundaries in fcc metals // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 5, № 8. – P. 1708–1730.
37. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in FCC metals—III. Symmetrical tilt boundaries // *Acta Metall. Mater.* – 1990. – Vol. 38, № 5. – P. 781–790.
38. Wolf D. Structure-energy correlation for grain boundaries in fcc metals—IV. Asymmetrical twist (general) boundaries // *Acta Metall. Mater.* – 1990. – Vol. 38, № 5. – P. 791–798.
39. Holm E.A., Olmsted D.L., Foiles S.M. Comparing grain boundary energies in face-centered cubic metals: Al, Au, Cu and Ni // *Scr. Mater.* – 2010. – Vol. 63, № 9. – P. 905–908.

40. Herring C. Surface tension as a motivation for sintering // *Fundamental Contributions to the Continuum Theory of Evolving Phase Interfaces in Solids*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. – P. 33–69.
41. Hoffman D.W., Cahn J.W. A vector thermodynamics for anisotropic surfaces. I. Fundamentals and application to plane surface junctions // *Surf. Sci.* – 1972. – Vol. 31, № C. – P. 368–388.
42. Cahn J.L., Hoffman D.L. A vector thermodynamics for anisotropic surfaces—II. Curved and faceted surfaces // *Acta Metall.* – 1974. – Vol. 22, № 10. – P. 1205–1214.
43. Mullins W.W., Shewmon P.G. The kinetics of grain boundary grooving in copper // *Acta Metall.* – 1959. – Vol. 7, № 3. – P. 163–170.
44. McAllister P. V, Cutler I.B. Interpretation of thermal grooving data for copper // *Metall. Mater. Trans. B.* – 1970. – Vol. 1, № 1. – P. 313–315.
45. Srinivasan S.R., Trivedi R. Theory of grain boundary grooving under the combined action of the surface and volume diffusion mechanisms // *Acta Metall.* – 1973. – Vol. 21, № 5. – P. 611–620.
46. Udin H. Surface tension of solid copper. – Massachusetts Institute of Technology, 1949.
47. Gershman E.I., Zhevnenko S.N. Method of in situ measuring surface tension of a solid-gas interface // *Phys. Met. Metallogr.* – 2010. – Vol. 110, № 1. – P. 102–107.
48. Zhevnenko S.N. Interfacial free energy of Cu-Co solid solutions // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2013. – Vol. 44, № 6. – P. 2533–2538.
49. Murr L.E., Hoyle R.J., Lin W.N. Configurational equilibrium at twin-grain boundary intersections in FCC metals and alloys, and the measurement of relative interfacial torque // *Philos. Mag.* – 1969. – Vol. 20, № 168. – P. 1245–1264.
50. Saylor D.M. et al. Misorientation dependence of the grain boundary energy in magnesia // *Interface Sci.* – 2000. – Vol. 8. – P. 131–140.
51. Volovitch P. et al. Grain boundary wetting statistic in Zn/Ga system and its application to grain boundary energy spectrum estimation // *Interface Sci.* – 2002. – Vol. 10, № 4. – P. 303–309.
52. Masteller M.S., Bauer C.L. Estimation of grain boundary torques in bicrystalline specimens // *Scr. Metall.* – 1976. – Vol. 10, № 11. – P. 1033–1037.
53. Miller W.A., Williams W.M. Anisotropy of grain boundary energy and its influence on boundary morphology in sheet // *Acta Metall.* – 1967. – Vol. 15, № 6. – P. 1077–1079.

54. Zhao B. et al. Surface topography and energy of grain boundary triple junctions in copper tricrystals // *Acta Mater.* – 2012. – Vol. 60, № 3. – P. 811–818.
55. Omar R. Grain Boundary Energies in Copper. – 1987.
56. Hickman J., Mishin Y. Extra variable in grain boundary description // *Phys. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 1, № 1. – P. 10601.
57. Zhu Q. et al. Predicting phase behavior of grain boundaries with evolutionary search and machine learning // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 467.
58. Bulatov V. V., Reed B.W., Kumar M. Grain boundary energy function for fcc metals // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 65. – P. 161–175.
59. Wolf D. A Read-Shockley model for high-angle grain boundaries // *Scr. Metall.* – 1989. – Vol. 23, № 10. – P. 1713–1718.
60. Hart E.W. Two-dimensional phase transformation in grain boundaries // *Scr. Metall.* – 1968. – Vol. 2, № 3. – P. 179–182.
61. Burke J.J., Weiss V. Ultrafine-grain metals: proceedings. – 1970. – Vol. 16.
62. Tang M., Carter W.C., Cannon R.M. Grain boundary transitions in binary alloys // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97, № 7. – P. 75502.
63. Dillon S.J. et al. Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55, № 18. – P. 6208–6218.
64. Luo J. Liquid-like interface complexion: from activated sintering to grain boundary diagrams // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 12, № 5–6. – P. 81–88.
65. Harmer M.P. The phase behavior of interfaces // *Science.* – 2011. – Vol. 332, № 6026. – P. 182–183.
66. Cantwell P.R. et al. Grain boundary complexions // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 62. – P. 1–48.
67. Raabe D. et al. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 18, № 4. – P. 253–261.
68. Rickman J.M., Luo J. Layering transitions at grain boundaries // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 20, № 5. – P. 225–230.
69. Pan Z., Rupert T.J. Amorphous intergranular films as toughening structural features // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 89. – P. 205–214.

70. Straumal B.B. et al. Ferromagnetic behaviour of ZnO: the role of grain boundaries // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 1936–1947.
71. Rupert T.J. The role of complexions in metallic nano-grain stability and deformation // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 20, № 5. – P. 257–267.
72. Smith T.M. et al. Phase transformation strengthening of high-temperature superalloys // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 13434.
73. Zhang J. et al. Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – P. 14210.
74. Zong P. et al. Skutterudite with graphene-modified grain-boundary complexion enhances zT enabling high-efficiency thermoelectric device // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – Vol. 10, № 1. – P. 183–191.
75. Yu Z. et al. Segregation-induced ordered superstructures at general grain boundaries in a nickel-bismuth alloy // *Science (80-. )*. – 2017. – Vol. 358, № 6359. – P. 97–101.
76. Hu A. The Nature and Behavior of Grain Boundaries: A Symposium Held at the TMS-AIME Fall Meeting in Detroit, Michigan, October 18–19, 1971. – 2012.
77. Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Regions of existence of special and non-special grain boundaries // *Acta Metall.* – 1985. – Vol. 33, № 9. – P. 1735–1749.
78. Kalonji G.L. Symmetry principles in the physics of crystalline interfaces. – Massachusetts Institute of Technology, 1982.
79. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82, № 1. – P. 87.
80. Ference T.G., Balluffi R.W. Observation of a reversible grain boundary faceting transition induced by changes of composition. – 1988.
81. Lee B.-K., Chung S.-Y., Kang S.-J.L. Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO<sub>3</sub> // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48, № 7. – P. 1575–1580.
82. Park C.W. et al. Singular grain boundaries in alumina and their roughening transition // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 86, № 4. – P. 603–611.
83. Yoon D.Y., Cho Y.K. Roughening transition of grain boundaries in metals and oxides // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40, № 4. – P. 861–870.
84. Olmsted D.L., Foiles S.M., Holm E.A. Grain boundary interface roughening transition and its effect on grain boundary mobility for non-faceting boundaries // *Scr. Mater.* – 2007. – Vol. 57, № 12. – P. 1161–1164.

85. Holm E.A., Foiles S.M. How grain growth stops: A mechanism for grain-growth stagnation in pure materials // *Science*. – 2010. – Vol. 328, № 5982. – P. 1138–1141.
86. Cahn J.W. Critical point wetting // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 66, № 8. – P. 3667–3672.
87. Ebner C., Saam W.F. New phase-transition phenomena in thin argon films // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – Vol. 38, № 25. – P. 1486.
88. Taborek P., Rutledge J.E. Novel wetting behavior of He 4 on cesium // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68, № 14. – P. 2184.
89. Kellay H., Bonn D., Meunier J. Prewetting in a binary liquid mixture // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 71, № 16. – P. 2607.
90. Dash J.G., Fu H., Wettlaufer J.S. The premelting of ice and its environmental consequences // *Reports Prog. Phys.* – 1995. – Vol. 58, № 1. – P. 115.
91. Chatain D., Wynblatt P. Experimental evidence for a wetting transition in liquid Ga–Pb alloys // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 345, № 1–2. – P. 85–90.
92. Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – Vol. 78, № 3. – P. 695.
93. Straumal B.B., Kogtenkova O., Zinkeba P. Wetting transition of grain-boundary triple junctions // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56, № 5. – P. 925–933.
94. Straumal B.B. et al. Continuous and discontinuous grain-boundary wetting in Zn–Al alloys // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78, № 5. – P. 54202.
95. Hsieh T.E., Balluffi R.W. Experimental study of grain boundary melting in aluminum // *Acta Metall.* – 1989. – Vol. 37, № 6. – P. 1637–1644.
96. Kobayashi R., Warren J.A., Carter W.C. A continuum model of grain boundaries // *Phys. D Nonlinear Phenom.* – 2000. – Vol. 140, № 1–2. – P. 141–150.
97. Warren J.A. et al. Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51, № 20. – P. 6035–6058.
98. Tang M., Carter W.C., Cannon R.M. Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries // *Phys. Rev. B.* – APS, 2006. – Vol. 73, № 2. – P. 24102.
99. Shewmon P.G. Recrystallization, grain growth and textures // *Met. Park. OH Am. Soc. Met.* – 1966. – P. 165.
100. Erb U., Gleiter H. The effect of temperature on the energy and structure of grain boundaries // *Scr. Metall.* – 1979. – Vol. 13, № 1. – P. 61–64.

101. Meiser H., Gleiter H., Mirwald R.W. The effect of hydrostatic pressure on the energy of grain boundaries—structural transformations // *Scr. Metall.* – 1980. – Vol. 14, № 1. – P. 95–99.
102. Dhalenne G., Dechamps M., Revcolevschi A. Relative Energies of  $\langle 011 \rangle$  Tilt Boundaries in NiO // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1982. – Vol. 65, № 1. – P. C–11.
103. Aleshin A.N., Bokstein B.S., Shvindlerman L.S. The Diffusion of Zinc Along Boundaries of (100) Inclination in Aluminum // *Fiz. Tverd. Tela.* – 1977. – Vol. 19, № 12. – P. 3511–3515.
104. Aleshin A.N. et al. Individual Twist Boundary Zone Diffusion in Aluminum // *Akad. Nauk Met.* – 1980. – Vol. 2, № 4. – P. 83–89.
105. Rutter J.W., Aust K.T. Migration of  $\langle 100 \rangle$  tilt grain boundaries in high purity lead // *Acta Metall.* – 1965. – Vol. 13, № 3. – P. 181–186.
106. Fridman E.M. Kopezky Ch. V., Shvindlerman LS // *Z. Met.* – 1975. – Vol. 60. – P. 533–539.
107. Sautter H., Gleiter H., Bäro G. The effect of solute atoms on the energy and structure of grain boundaries // *Acta Metall.* – 1977. – Vol. 25, № 4. – P. 467–473.
108. Chou Y.T. et al. Correlation between grain-boundary hardening and grain-boundary energy in niobium bicrystals // *Philos. Mag. A.* – 1983. – Vol. 47, № 3. – P. 363–368.
109. Qian X.R., Chou Y.T. Correlation between grain boundary corrosion and grain boundary energy in niobium bicrystals // *Philos. Mag. A.* – 1982. – Vol. 45, № 6. – P. 1075–1079.
110. Bollmann W., Michaut B., Sainfort G. Pseudo-subgrain-boundaries in stainless steel // *Phys. status solidi.* – 1972. – Vol. 13, № 2. – P. 637–649.
111. Balluffi R.W. et al. Electron microscope studies of grain boundary structure in cubic metals // *Le J. Phys. Colloq.* – 1975. – Vol. 36, № C4. – P. C4--17.
112. Wagner W.R., Tan T.Y., Balluffi R.W. Faceting of high-angle grain boundaries in the coincidence lattice // *Philos. Mag.* – 1974. – Vol. 29, № 4. – P. 895–904.
113. Dingley D.J., Pond R.C. On the interaction of crystal dislocations with grain boundaries // *Acta Metall.* – 1979. – Vol. 27, № 4. – P. 667–682.
114. Bacmann J.J. et al. Partial secondary dislocations in germanium grain boundaries: I. Periodic network in a  $\Sigma=5$  coincidence boundary // *Philos. Mag. A.* – 1981. – Vol. 43, № 1. – P. 189–200.

115. Goodhew P.J. Annealing twin formation by boundary dissociation // *Met. Sci.* – 1979. – Vol. 13, № 3–4. – P. 108–112.
116. Forwood C.T., Clarebrough L.M. Observations on the structure of  $\Sigma 3$ -related grain boundaries // *Philos. Mag. A.* – 1983. – Vol. 47, № 6. – P. L35--L38.
117. Jackson K.A., Hunt J.D. Transparent compounds that freeze like metals // *Acta Metall.* – 1965. – Vol. 13, № 11. – P. 1212–1215.
118. Esaka H., Kurz W. Columnar dendrite growth: experiments on tip growth // *J. Cryst. Growth.* – 1985. – Vol. 72, № 3. – P. 578–584.
119. Mathiesen R.H. et al. Time resolved x-ray imaging of dendritic growth in binary alloys // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 83, № 24. – P. 5062.
120. Yasuda H. et al. Direct observation of stray crystal formation in unidirectional solidification of Sn--Bi alloy by X-ray imaging // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 262, № 1–4. – P. 645–652.
121. Cai B. et al. 4D synchrotron X-ray tomographic quantification of the transition from cellular to dendrite growth during directional solidification // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 117. – P. 160–169.
122. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals // *J. Appl. Phys.* – 1950. – Vol. 21, № 10. – P. 1022–1028.
123. Eustathopoulos N. Energetics of solid/liquid interfaces of metals and alloys // *Int. Met. Rev.* – 1983. – Vol. 28, № 4. – P. 189–210.
124. Wang L. Melting point depression method for determining the solid--liquid interfacial energy of metal elements: theoretical validation and updated compilation of data // *Philos. Mag. Lett.* – 2017. – Vol. 97, № 8. – P. 328–334.
125. Naidich Y. V, Perevertailo V.M., Obushchak L.P. Contact properties of the phases participating in the crystallization of gold-silicon and gold-germanium melts // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 1975. – Vol. 14, № 7. – P. 567–571.
126. Wenzl H., Fattah A., Uelhoff W. Measurements of the contact angle between melt and crystal during Czochralski growth of copper // *J. Cryst. Growth.* – 1976. – Vol. 36, № 2. – P. 319–322.
127. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B.B. Wettability at high temperatures // *Materials Science.* – 1999. – Vol. 3. – 420 p.

128. Mazanets K., Kamenskaya E. A Measurement of the Surface Tension at Grain Boundaries in Austenite. – 1961. – Vol. 12, № 1.
129. De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. – Springer Science & Business Media, 2013.
130. Warren J.A., Boettinger W.J., Roosen A.R. Modeling reactive wetting // *Acta Mater.* – 1998. – Vol. 46, № 9. – P. 3247–3264.
131. Protsenko P. et al. Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58, № 20. – P. 6565–6574.
132. Fukuda A., Yoshikawa T., Tanaka T. A fundamental approach for the measurement of solid-liquid interfacial energy // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2009. – Vol. 165, № 1. – P. 12079.
133. Морохин В.А. et al. Связь поверхностного натяжения твердого тела с гистерезисом смачивания // *Поверхность.* – 1983. – № 11. – P. 151–154.
134. Wu K.-A., Karma A. Phase-field crystal modeling of equilibrium bcc-liquid interfaces // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76, № 18. – P. 184107.
135. Wu K.-A., Adland A., Karma A. Phase-field-crystal model for fcc ordering // *Phys. Rev. E.* – 2010. – Vol. 81, № 6. – P. 61601.
136. Asadi E., Zaeem M.A., Baskes M.I. Phase-field crystal model for Fe connected to MEAM molecular dynamics simulations // *JOM.* – 2014. – Vol. 66, № 3. – P. 429–436.
137. Asadi E., Zaeem M.A. A review of quantitative phase-field crystal modeling of solid-liquid structures // *Jom.* – 2015. – Vol. 67, № 1. – P. 186–201.
138. Shibuta Y. et al. Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 10.
139. Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M. Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint). – CRC press, 2009.
140. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* – 1949. – Vol. 17, № 3. – P. 333–337.
141. Haye M.J., Bruin C. Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 100, № 1. – P. 556–559.
142. Kashchiev D. Nucleation. – Elsevier, 2000.

143. Bai X.-M., Li M. Nature and extent of melting in superheated solids: Liquid-solid coexistence model // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72, № 5. – P. 52108.
144. Karma A. Fluctuations in solidification // *Phys. Rev. E.* – 1993. – Vol. 48, № 5. – P. 3441.
145. Fehlnner W.R., Vosko S.H. A product representation for cubic harmonics and special directions for the determination of the Fermi surface and related properties // *Can. J. Phys.* – 1976. – Vol. 54, № 21. – P. 2159–2169.
146. Morawiec A., Pospiech J. Some information on quaternions useful in texture calculations // *Texture, Stress. Microstruct.* – 1989. – Vol. 10, № 3. – P. 211–216.
147. Handscomb D.C. On the random disorientation of two cubes // *Can. J. Math.* – 1958. – Vol. 10. – P. 85–88.
148. Randle V., Engler O. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping. – CRC press, 2014.
149. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of Computational Physics.* – 1995. – Vol. 117, № 1. – P. 1–19.
150. Stukowski A. Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2012. – Vol. 20, № 4.
151. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 18, № 1.
152. Ackland G.J. et al. Simple N-body potentials for the noble metals and nickel // *Philos. Mag. A.* – 1987. – Vol. 56, № 6. – P. 735–756.
153. Sutton A.P., Chen J. Long-range finnis--sinclair potentials // *Philos. Mag. Lett.* – 1990. – Vol. 61, № 3. – P. 139–146.
154. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, № 1. – P. 22.
155. Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I. The embedded-atom method: a review of theory and applications // *Mater. Sci. Reports.* – 1993. – Vol. 9, № 7–8. – P. 251–310.
156. Bean J.J., McKenna K.P. Origin of differences in the excess volume of copper and nickel grain boundaries // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 110. – P. 246–257.
157. Hestenes M.R., Stiefel E. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. – NBS Washington, DC, 1952. – Vol. 49, № 1.
158. Ratanaphan S. et al. Grain boundary energies in body-centered cubic metals // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 88. – P. 346–354.

159. Alkemper J., Voorhees P.W. Quantitative serial sectioning analysis // *J. Microsc.* – 2001. – Vol. 201, № 3. – P. 388–394.
160. Marsaglia G. Choosing a Point from the Surface of a Sphere // *Ann. Math. Stat.* – 1972. – Vol. 43, № 2. – P. 645–646.
161. Straumal B.B., Polyakov S.A., Mittemeijer E.J. Temperature influence on the faceting of  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 9$  grain boundaries in Cu // *Acta Mater.* – 2006. – Vol. 54, № 1. – P. 167–172.
162. Herrmann G., Gleiter H., Bäro G. Investigation of low energy grain boundaries in metals by a sintering technique // *Acta Metall.* – 1976. – Vol. 24, № 4. – P. 353–359.
163. Randle V. Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, № 15. – P. 4187–4196.
164. Smith D.A. On the density of coincidence sites in grain boundaries // *Scr. Metall.* – 1974. – Vol. 8, № 10. – P. 1197–1199.
165. Randle V. et al. Five-parameter grain boundary distribution of commercially grain boundary engineered nickel and copper // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56, № 10. – P. 2363–2373.
166. Straumal B.B. et al. Grain boundary faceting-roughening phenomena // *J. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 51, № 1. – P. 382–404.
167. Chatain D., Ghetta V., Wynblatt P. Equilibrium Shape of Copper Crystals Grown on Sapphire // *Interface Sci.* – 2004. – Vol. 12, № 1. – P. 7–18.
168. Ruder S. An overview of gradient descent optimization algorithms // *arXiv Prepr. arXiv1609.04747.* – 2016.
169. Fensin S.J., Asta M., Hoagland R.G. Temperature dependence of the structure and shear response of a  $\Sigma 11$  asymmetric tilt grain boundary in copper from molecular-dynamics // *Philos. Mag.* – 2012. – Vol. 92, № 34. – P. 4320–4333.
170. Han J., Vitek V., Srolovitz D.J. Grain-boundary metastability and its statistical properties // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 104. – P. 259–273.
171. Nakamoto M. et al. Measurement of surface tension of solid Cu by improved multiphase equilibrium // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2008. – Vol. 39, № 4. – P. 570–580.
172. Amouyal Y., Rabkin E., Mishin Y. Correlation between grain boundary energy and geometry in Ni-rich NiAl // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53, № 14. – P. 3795–3805.

173. Saylor D.M., Morawiec A., Rohrer G.S. The relative free energies of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51, № 13. – P. 3675–3686.
174. Krakauer B.W., Seidman D.N. Subnanometer scale study of segregation at grain boundaries in an Fe (Si) alloy // *Acta Mater.* – 1998. – Vol. 46, № 17. – P. 6145–6161.
175. Gleiter H. The effect of inclination on grain boundary energies // *Acta Metall.* – 1970. – Vol. 18, № 1. – P. 23–30.
176. Straumal B., Kucherinenko Y., Baretzky B. 3-Dimensional Wulff diagrams for  $\Sigma 3$  grain boundaries in Cu // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 7, № 1. – P. 23–31.
177. Rohrer G.S. et al. Comparing calculated and measured grain boundary energies in nickel // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58, № 15. – P. 5063–5069.
178. Kucherinenko Y., Protasova S., Straumal B.B. Faceting of  $\Sigma 3$  Grain Boundaries in Cu: Three-Dimensional Wulff Diagrams // *Defect and diffusion forum.* – 2005. – Vol. 237. – P. 584–592.
179. Hoyt J.J. et al. An embedded atom method interatomic potential for the Cu Pb system // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2003. – Vol. 11, № 3. – P. 287–299.
180. Zhou H. et al. Calculation of solid-liquid interfacial free energy of Cu by two different methods // *J. Cryst. Growth.* – 2013. – Vol. 377. – P. 107–111.
181. Timoshenko V. et al. Adsorption Effect on Wetting in a Copper/Lead System // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, № 14.
182. Tanaka T. et al. Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures // *Zeitschrift fur Met.* – 1996. – Vol. 87, № 5. – P. 380–389.
183. Chatain D. et al. Calculation of the solid-liquid interfacial tension in metallic ternary systems // *J. Mater. Sci.* – 1985. – Vol. 20, № 6. – P. 2233–2244.
184. Korolev V. V et al. Statistics of GB misorientations in 2D polycrystalline copper foil // *Mater. Lett.* – 2017. – Vol. 196. – P. 377–380.
185. Korolev V. V, Kucherinenko Y. V, Protsenko P. V. Contribution of Torque Terms to Capillary Equilibrium Along Triple Junctions in Polycrystalline Copper // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2019. – Vol. 50, № 1. – P. 42–46.

186. Королев В.В., Самсонов В.М., Проценко П.В. Молекулярно-динамическое моделирование неустойчивого равновесия сферического зародыша для определения межфазной энергии в двухкомпонентной системе Pb--Cu // Коллоидный журнал. – 2019. – Vol. 81, № 2. – P. 170–174.

## Благодарности

*Автор выражает глубокую благодарность и признание своему научному руководителю в.н.с., к.х.н. Проценко Павлу Валерьевичу за всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы.*

*Автор также выражает благодарность к.х.н. А.М. Макаревичу за проведение электронно-микроскопических исследований, к.х.н. Ю.М. Неволину за реализацию программного обеспечения для обработки данных EBSD, Я.В. Кучериненко за помощь в обработке и интерпретации кристаллографических данных, PhD JJ Veap за проведение молекулярно-динамических расчётов для ГЗ, к.ф.-м.н. В.Е. Боченкову за помощь в проведении молекулярно-динамического моделирования процесса зародышеобразования.*

*Автор выражает благодарность проф. В.Г. Сергееву, проф. Н.М. Задымовой и проф. З.Н.Скворцовой за ценные комментарии, замечания и советы, высказанные в ходе обсуждения работы.*