

УДК 538.911

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ДИФФУЗИЮ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН В ГЦК МЕТАЛЛАХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Полетаев Г.М.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики  
и математического моделирования (gmpoletaev@mail.ru)*

*Зоря И.В.<sup>2</sup>, к.т.н., доцент, директор архитектурно-строительного института*

*Ракутин Р.Ю.<sup>3</sup>, к.ф.-м.н., доцент, директор колледжа*

*Старостенков М.Д.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики (genphys@mail.ru)*

<sup>1</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

(656038, Россия, Барнаул, Алтайский край, пр. Ленина, 46)

<sup>2</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

<sup>3</sup> Алтайский государственный университет

(656049, Россия, Барнаул, Алтайский край, пр. Ленина, 61)

**Аннотация.** Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примесных атомов углерода и кислорода на диффузию по границам зерен наклона с осями разориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в металлах с ГЦК решеткой. Рассматривали никель, серебро и алюминий. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались многочастичными потенциалами Клери-Розато, построенными в рамках модели сильной связи. Для описания взаимодействий атомов примесей легких элементов с атомами металла и атомов примесей друг с другом использовали парные потенциалы Морзе. Примеси в большинстве случаев приводят к увеличению коэффициента самодиффузии по границам зерен. Это обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникают дополнительные искажения и свободный объем. Более выражено это для примеси углерода. С ростом концентрации углерода в металле наблюдали сначала увеличение коэффициента зернограничной самодиффузии, затем снижение. Такое поведение объясняется образованием агрегатов атомов углерода на границе зерен, что приводит к частичному запираанию границы. Атомы кислорода оказывали меньшее влияние на диффузию по границам зерен. По-видимому, это объясняется отсутствием тенденции к образованию агрегатов и меньшей деформацией кристаллической решетки вокруг примеси. Наибольший эффект от примесей на самодиффузию по границам зерен среди рассмотренных металлов наблюдался для никеля. Никель обладает наименьшим параметром решетки, примесные атомы сильнее деформируют его решетку вокруг себя по сравнению с алюминием и серебром. В никеле создается сравнительно больше искажений решетки и дополнительного свободного объема вдоль границ зерен, которые приводят к росту диффузионной проницаемости. Коэффициенты диффузии вдоль большеугловых границ с углом разориентации  $30^\circ$  оказались примерно в два раза выше, чем вдоль малоугловых границ с углом разориентации  $7^\circ$ . При этом диффузия вдоль границ  $\langle 100 \rangle$  протекала интенсивнее, чем вдоль границ  $\langle 111 \rangle$ .

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, металл, примесь, граница зерен, граница наклона, диффузия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-930-935

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие примесных атомов легких элементов с металлами имеет большой научный и технологический интерес. Атомы углерода, азота, кислорода даже в небольших концентрациях существенно влияют на свойства металлов, что, в первую очередь, обусловлено их взаимодействием с дефектами кристаллической решетки. Несмотря на важность понимания механизмов и процессов, лежащих в основе влияния легирования примесями легких элементов на свойства металлов, в настоящее время остается много вопросов, касающихся поведения примесей на атомном уровне в металлической матрице. Одним из таких вопросов является определение влияния примесей на процессы, протекающие с участием границ зерен. Известно, что

границы зерен в поликристаллах определяют многие их свойства, диффузия вдоль границ зерен протекает значительно интенсивнее, чем в объеме кристалла. Вместе с тем влияние примесей на зернограничную диффузию в настоящее время изучено недостаточно хорошо.

Для малоугловых границ энергия связи, очевидно, близка к энергии связи примесных атомов с дислокациями. В работах [1, 2], например, были получены значения энергии связи атома углерода с дислокацией в железе в интервале  $0,4 - 0,7$  эВ, в работе [3] для атомов кислорода в цирконии –  $0,5$  эВ. Порядок величин указывает на достаточно высокую связь примесных атомов как с дислокациями, так и с границами зерен. Известно, что границы зерен, как и отдельные дислокации, собирают вокруг себя атмосферы примесей, подобные атмосфере Коттрелла [4]. Например, миграционная

подвижность границ в этом случае значительно снижается, поскольку, как и в случае дислокаций, требуется дополнительная энергия для отрыва границы от атмосферы. Относительно влияния примесей на диффузию по границам известно сравнительно мало. В работе [5], например, проводили исследование методом молекулярной динамики влияния гипотетических примесей (не ассоциированных с какими-либо химическими элементами) на диффузию по границе зерен в алюминии: было получено, что примеси слабо влияют на интенсивность зернограницной диффузии.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния примесных атомов углерода и кислорода на диффузию по границам зерен наклона с осями разориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в ГЦК металлах: никеле, серебре и алюминии. Этот набор металлов уникален тем, что два из них имеют почти одинаковые радиусы атомов, тогда как другие два – почти одинаковые значения электроотрицательности. Радиусы атомов алюминия, серебра и никеля составляют 1,43, 1,44 и 1,24 Å [6], электроотрицательности (шкала Полинга) – 1,61, 1,93 и 1,91 [7] соответственно. Таким образом, при получении различных зависимостей для этих трех металлов будет видна взаимосвязь с размером атомов или с электроотрицательностью.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Взаимодействия атомов металла друг с другом описывали многочастичными потенциалами Клери-Розато [8], построенными в рамках модели сильной связи. Для описания взаимодействий атомов примесей легких элементов с атомами металла и атомов примесей друг с другом использовали парные потенциалы Морзе [9]. Оба потенциала хорошо зарекомендовали себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики [10 – 12]. Параметры потенциалов для описания взаимодействий примесных атомов углерода и кислорода с атомами рассматриваемых металлов были взяты из работы [9], где они были найдены с учетом эмпирических зависимостей и известных характеристик, таких как температура плавления или разложения соответствующего химического соединения металла с легким элементом, энергия активации диффузии примесного атома в кристаллической решетке металла. Для описания взаимодействий атомов примеси друг с другом в металлах [9] за основу были взяты потенциалы, предложенные другими авторами. Для связи С–С парный потенциал из работы [13] был трансформирован в потенциал Морзе. Для связей О–О использовали потенциал из работы [14].

Границу наклона создавали в молекулярно-динамической модели в середине расчетной ячейки путем поворота двух кристаллов на угол разориентации  $\theta$  вокруг осей  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$  (рис. 1). После поворота кристаллов удаляли лишние атомы, находящиеся за

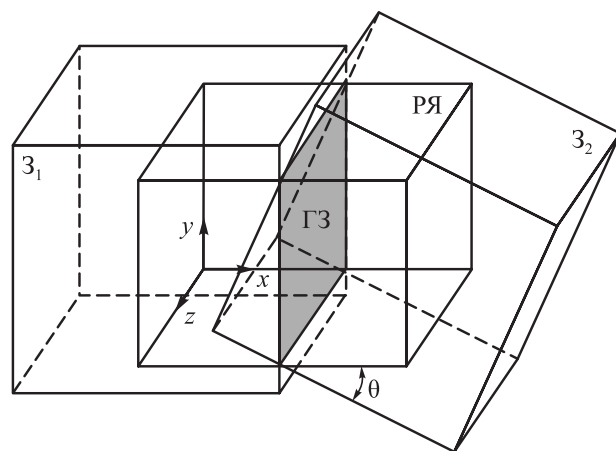


Рис. 1. Схема построения трехмерной расчетной ячейки с границей зерен наклона ( $Z_1$  и  $Z_2$  – зерна; РЯ – расчетная ячейка; ГЗ – граница зерен)

Fig. 1. Scheme of construction of three-dimensional computational cell with the tilt grain boundaries ( $Z_1$  and  $Z_2$  – grains; РЯ – computational cell; ГЗ – grain boundary)

линией межзеренной границы в области другого зерна. После этого проводили релаксацию структуры. При этом атомы смещались в положения, соответствующие минимуму энергии, что сопровождалось незначительным разогревом расчетного блока. После стабилизации температуры расчетный блок охлаждали до 0 К. Количество атомов в расчетных блоках составляло примерно 30 000. Вдоль осей  $X$  и  $Y$  были наложены жесткие условия, вдоль оси  $Z$  (то есть вдоль оси разориентации) – периодические (рис. 1). Таким образом, грани расчетного блока, параллельные оси наклона зерен, были зафиксированы, что не позволяло межзеренной границе мигрировать за пределы блока в процессе молекулярно-динамического эксперимента.

Продолжительность молекулярно-динамических экспериментов при определении коэффициентов диффузии составляла 300 пс, в течение которых температура расчетного блока оставалась постоянной –  $0,9T_{пл}$  и составляла 1553, 1112 и 840 К для никеля, серебра и алюминия соответственно (где  $T_{пл}$  – температура плавления металла). При расчете коэффициентов диффузии ширину границ зерен во всех случаях брали одинаковой – 7 Å. Известно, что в основном диффузионные процессы вдоль границ зерен в чистых металлах протекают в слое толщиной 5 – 6 Å [15 – 18]. Однако из-за наличия примесей диффузионная ширина границ немного увеличивается: в рассматриваемом случае примерно до 7 Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены типичные картины атомных смещений в процессе зернограницной диффузии, которые произошли в течение 300 пс при температуре  $0,9T_{пл}$ . Диффузия вдоль малоугловых границ ( $\theta = 7^\circ$ )

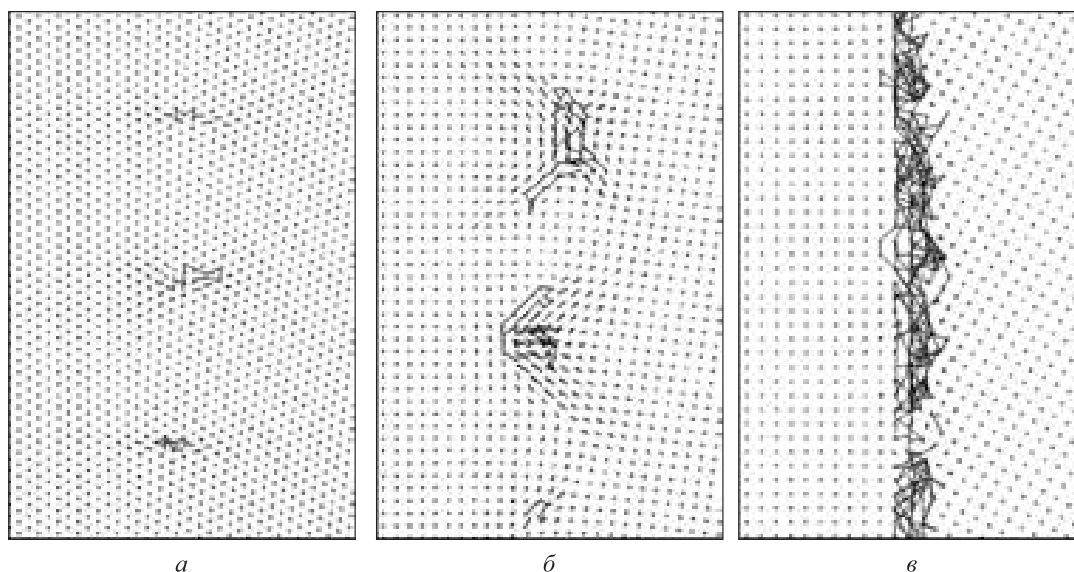


Рис. 2. Атомные смещения на границе наклона в проекции на плоскость  $XY$  в процессе компьютерного эксперимента в течение 300 пс при температуре  $0,9T_{пл}$  на малоугловой ( $7^\circ$ ) границе  $\langle 111 \rangle$  в никеле (а), на малоугловой ( $7^\circ$ ) границе  $\langle 100 \rangle$  (б) и на большеугловой ( $30^\circ$ ) границе  $\langle 100 \rangle$  (в) в серебре

Fig. 2. Atomic displacements at the tilt boundary in projection onto  $XY$  plane during computer experiment for 300 ps at temperature of  $0.9T_{пл}$  at small angle ( $7^\circ$ ) boundary  $\langle 111 \rangle$  in nickel (а), at small angle ( $7^\circ$ ) boundary  $\langle 100 \rangle$  (б) and at a high angle ( $30^\circ$ ) boundary  $\langle 100 \rangle$  (в) in silver

(рис. 2, а, б) протекает вблизи ядер зернограницных дислокаций. Для малоугловых границ  $\langle 111 \rangle$  следует ожидать анизотропии диффузии: очевидно, что вдоль оси  $Z$  (оси разориентации) диффузия должна преобладать, поскольку смещения атомов преимущественно происходят вдоль ядер дислокаций.

В малоугловых границах  $\langle 100 \rangle$ , по сравнению с границами  $\langle 111 \rangle$ , смещения атомов в течение компьютерного эксперимента при тех же условиях были, как правило, более интенсивными. Для границ  $\langle 100 \rangle$  также, видимо, следует ожидать анизотропии диффузии, но не столь выраженной, как для границ  $\langle 111 \rangle$ . Дело в том, что при колебании местоположений дислокаций в границах  $\langle 100 \rangle$  происходили дополнительные атомные смещения, направленные вдоль осей  $X$  и  $Y$  (рис. 2, б), играющие важную роль, например, в процессе миграции границ [19]. В границах  $\langle 111 \rangle$  подобные смещения, связанные с изменением местоположения дислокации, происходили гораздо реже (рис. 2, а).

На рис. 2, в изображены смещения атомов в результате диффузии вдоль большеугловой границы ( $\theta = 30^\circ$ ). В отличие от смещений в малоугловых границах они более интенсивные и распределены вдоль всей границы. Смещения атомов, как правило, были сосредоточены в слое шириной  $5 - 7 \text{ \AA}$ .

Примесные атомы вводились случайно в октаэдрические пустоты обоих зерен. Как известно, примесные атомы легких элементов (таких как углерод и кислород), располагаются в ГЦК решетке металлов в октаэдрических пустотах [20 – 25]. Введение примесей, как правило, приводило к интенсификации диффузии по границам зерен. Это было обусловлено деформацией

кристаллической решетки вблизи примесных атомов, из-за чего вдоль границ возникали дополнительные искажения и свободный объем.

При введении атомов углерода в решетку металла до сравнительно высокой (более 5 %) концентрации эти атомы стремились в процессе компьютерного эксперимента образовать агрегаты, которые преимущественно концентрировались на границе зерен. Причем на малоугловых границах они концентрировались в основном вблизи зернограницных дислокаций (рис. 3). Образование агрегатов атомов углерода приводило к снижению подвижности самих атомов углерода и к снижению интенсивности самодиффузии из-за частичного запираания границы.

Атомы кислорода агрегаты не образовывали: это объясняется особенностями потенциала, описывающего взаимодействие атомов кислорода друг с другом [9]. Атомы кислорода в металле отталкиваются друг от друга, в отличие от атомов углерода, которые стремятся образовать связи. Тем не менее, атомы кислорода также оказывали влияние на диффузионную проницаемость границ зерен.

На рис. 4 приведены примеры зависимостей коэффициентов самодиффузии по границам наклона  $\langle 111 \rangle$  с углом разориентации  $7^\circ$  вдоль осей  $Y$  и  $Z$  при температуре  $0,9T_{пл}$  от концентрации примесных атомов. Значения коэффициентов самодиффузии по границам зерен имеют близкие значения для рассматриваемых металлов при разных температурах (1553, 1112 и 840 К), но при одинаковом соотношении с температурой плавления –  $0,9T_{пл}$ . Взаимосвязь энергии активации и коэффициентов диффузии с температурой плавления металлов

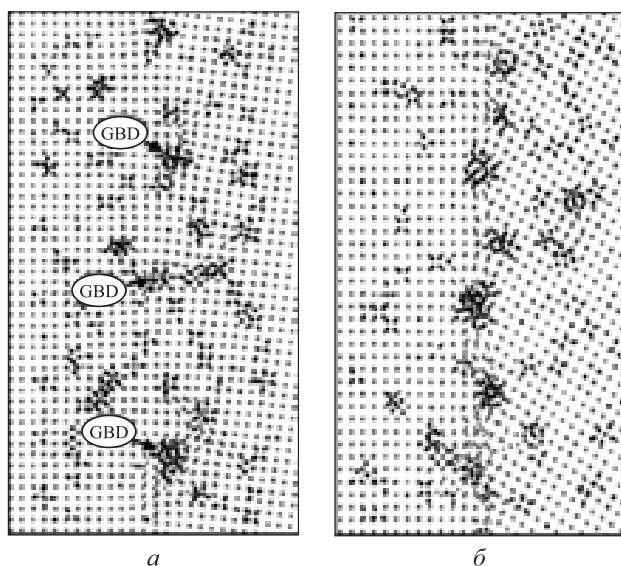


Рис. 3. Образование агрегатов атомов углерода (черные атомы) на границах зерен в серебре на малоугловой ( $7^\circ$ ) границе  $\langle 100 \rangle$  (а) и на большеугловой ( $30^\circ$ ) границе  $\langle 100 \rangle$  (б) (GBD – зернограницные дислокации)

Fig. 3. Formation of aggregates of carbon atoms (black atoms) at grain boundaries in silver at small angle ( $7^\circ$ ) boundary  $\langle 100 \rangle$  (а) and at the high angle ( $30^\circ$ ) boundary  $\langle 100 \rangle$  (б) (GBD – grain boundary dislocations)

неоднократно подчеркивалась различными исследователями [26].

Выраженная анизотропия, как и ожидалось, проявилась на графиках для малоугловых границ  $\langle 111 \rangle$  (рис. 4): коэффициенты диффузии вдоль оси  $Z$  оказались примерно в два раза выше коэффициентов вдоль оси  $Y$ . Для малоугловых границ  $\langle 100 \rangle$  и тем более для большеугловых границ анизотропии не наблюдали. В случае малоугловых границ  $\langle 100 \rangle$  это было связано, как уже говорилось выше, с возникновением атомных смещений, сопровождающих изменения местоположений зернограницных дислокаций.

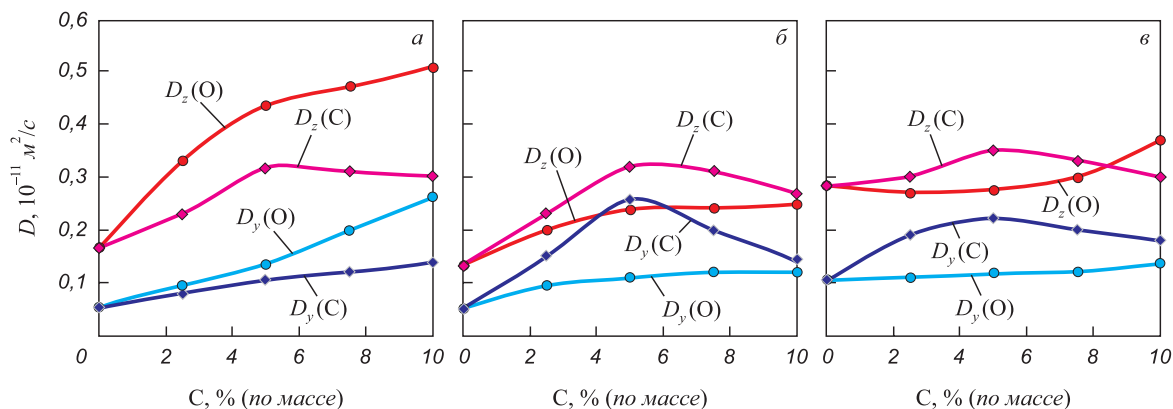


Рис. 4. Зависимости коэффициентов самодиффузии вдоль осей  $Y$  и  $Z$  в малоугловых границах зерен наклона  $\langle 111 \rangle 7^\circ$  от концентрации примесных атомов углерода и кислорода при температуре  $0,9T_{пл}$  в никеле (а), в серебре (б) и в алюминии (в)

Fig. 4. Dependences of self-diffusion coefficients along the  $Y$  and  $Z$  axes at small angle tilt grain boundaries  $\langle 111 \rangle 7^\circ$  on concentration of carbon and oxygen impurity atoms at temperature of  $0,9T_{пл}$  in nickel (а), in silver (б), and in aluminum (в)

Коэффициенты диффузии вдоль большеугловых границ оказались ожидаемо выше, чем вдоль малоугловых границ (примерно в два раза для  $\theta = 30^\circ$  по сравнению с  $\theta = 7^\circ$ ), что согласуется с картинами атомных смещений (рис. 2). При этом диффузия вдоль границ  $\langle 100 \rangle$  протекала интенсивнее, чем вдоль границ  $\langle 111 \rangle$ .

Наибольший эффект от примесей на самодиффузию вдоль границ зерен среди рассмотренных металлов наблюдали для никеля, который обладает наименьшим параметром решетки. Примесные атомы сильнее деформируют решетку в никеле вокруг себя по сравнению с алюминием и серебром [9]. В связи с этим они создают сравнительно больше искажений решетки и дополнительного свободного объема вдоль границ зерен, которые приводят к росту диффузионной проницаемости.

## Выводы

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примесных атомов углерода и кислорода на диффузию по границам зерен наклона с осями разориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в ГЦК металлах (никеле, серебре и алюминии). Показано, что примеси в большинстве случаев приводят к увеличению коэффициента самодиффузии по границам зерен, что обусловлено деформацией кристаллической решетки вблизи примесных атомов. Из-за этого вдоль границ возникают дополнительные искажения и свободный объем. Более выражено это для примеси углерода. С ростом концентрации углерода в металле наблюдалось сначала увеличение коэффициента зернограницной самодиффузии, затем снижение. Такое поведение объясняется образованием агрегатов атомов углерода на границе зерен, что приводит к частичному запираанию границы. Атомы кислорода оказывали меньшее влияние на диффузию по границам зерен, что, по-видимому, объясняется отсутствием тенденции к образованию агрегатов и меньшей деформацией кристаллической решетки вокруг примеси.



Наибольший эффект от примесей на самодиффузию по границам зерен среди рассмотренных металлов наблюдался для никеля. Никель обладает наименьшим параметром решетки, примесные атомы сильнее деформируют его решетку вокруг себя по сравнению с алюминием и серебром. В связи с этим примесные атомы создают сравнительно больше искажений решетки и дополнительного свободного объема вдоль границ зерен, которые приводят к росту диффузионной проницаемости.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Veiga R.G.A., Goldenstein H., Perez M., Becquart C.S. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe–C alloys // *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 108. P. 19 – 22.
2. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А. Моделирование диффузии углерода вблизи дислокации  $b/2[010]$  (001) в цементите // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114. № 2. С. 172 – 178.
3. Atrens A. Dependence of the pinning point dislocation interaction energy on the dislocation structure in zirconium oxygen alloys // *Scripta Metallurgica*. 1974. Vol. 8. No. 4. P. 401 – 412.
4. Sursaeva V., Zieba P. Diffusion impurity drag of twin grain boundaries and triple junctions motion in zinc // *Defect and Diffusion Forum*. 2005. Vol. 237-240. P. 578 – 583.
5. Iwasaki T., Sasaki N., Yasukawa A., Chiba N. Molecular dynamics study of impurity effects on grain boundary grooving // *Japan Society of Mechanical Engineers. Part A*. 1997. Vol. 40. No. 1. P. 15 – 22.
6. Goldschmidt H.J. *Interstitial Alloys*. – London: Butterworths, 1967. – 640 p.
7. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 664 p.
8. Cleri F., Rosato V.V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. P. 22 – 33.
9. Зоря И.В., Поletaev Г.М., Старостенков М.Д. Примесные атомы легких элементов в кристаллах металлов: молекулярно-динамическое моделирование // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15. № 4. С. 526 – 532.
10. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Mutual diffusion at the interface in a two-dimensional Ni–Al system // *Technical Physics Letters*. 2003. Vol. 29. No. 6. P. 454 – 455.
11. Rakitin R.Yu., Poletaev G.M., Aksenov M.S., Starostenkov M.D. Mechanisms of grain-boundary diffusion in two-dimensional metals // *Technical Physics Letters*. 2005. Vol. 31. No. 8. P. 650 – 652.
12. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Dynamic collective displacements of atoms in metals and their role in the vacancy mechanism of diffusion // *Physics of the Solid State*. 2009. Vol. 51. No. 4. P. 727 – 732.
13. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic simulations in the Fe–C system // *Computational Materials Science*. 2009. Vol. 45. P. 550 – 560.
14. Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103. No. 8. P. 083504.
15. Palumbo G., Aust K.T. A coincident axial direction (CAD) approach to the structure of triple junctions in polycrystalline materials // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990. Vol. 24. P. 1771 – 1776.
16. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Diffusion percolation along triple junctions in nanocrystalline materials // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2004. Vol. 6. No. 1. P. 41 – 47.
17. Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni–P // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 49. No. 1. P. 825 – 830.
18. Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. No. 14. P. 5188 – 5197.
19. Poletaev G.M., Zorya I.V., Starostenkov M.D., Rakitin R.Yu., Tabakov P.Ya. Molecular dynamics simulation of the migration of tilt grain boundaries in Ni and Ni<sub>3</sub>Al // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2019. Vol. 128. No. 1. P. 88 – 93.
20. Yue-Lin L., Shuo J., Ying Zh. Interaction between impurity nitrogen and tungsten: a first-principles investigation // *Chinese Physics B*. 2012. Vol. 21. No. 1. P. 016105.
21. Amara H., Roussel J.-M., Bichara C., Gaspard J.-P., Ducastelle F. Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals: Application to the Ni–C system // *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. No. 1. P. 014109.
22. Siegel D.J., Hamilton J.C. First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of C in Ni // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68. P. 094105.
23. Zhu Y.-A., Dai Y.-C., Chen D., Yuan W.-K. First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers // *Carbon*. 2007. Vol. 45. No. 1. P. 21 – 27.
24. Aguiar-Hualde J.M., Magnin Y., Amara H., Bichara C. Probing the role of carbon solubility in transition metal catalyzing single-walled carbon nanotubes growth // *Carbon*. 2017. Vol. 120. P. 226 – 232.
25. Lee B.-J. A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–C system // *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. No. 3. P. 701 – 711.
26. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Lakhtin A.S., Fishman A.Ya. Diffusion of light elements in BCC, FCC and HCP metals // *Solid State Phenomena*. 2008. Vol. 138. P. 119 – 132.

Поступила в редакцию 11 июля 2019 г.

После доработки 29 августа 2019 г.

Принята к публикации 12 сентября 2019 г.

### EFFECT OF LIGHT ELEMENTS IMPURITY ATOMS ON GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN FCC METALS: A MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

G.M. Poletaev<sup>1</sup>, I.V. Zorya<sup>2</sup>, R.Yu. Rakitin<sup>3</sup>, M.D. Starostenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Altai Territory, Russia

<sup>2</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

<sup>3</sup>Altai State University, Barnaul, Altai Territory, Russia

**Abstract.** Effect of carbon and oxygen impurity atoms on diffusion along the tilt grain boundaries with  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  misorientation axis in metals with FCC lattice was studied by mean of molecular dynamics method. Ni, Ag, and Al were considered as metals. Interactions of metal atoms with each other were described by many-particle Cleri-Rosato potentials constructed within the framework of tight binding model. To describe interactions of atoms of light elements impurities with metal atoms and atoms of impurities with each other, Morse pair potentials

were used. According to obtained results, impurities in most cases lead to an increase in self-diffusion coefficient along the grain boundaries, which is caused by deformation of crystal lattice near the impurity atoms. Therefore, additional distortions and free volume are formed along the boundaries. It is more expressed for carbon impurities. Moreover, with an increase in concentration of carbon in the metal, an increase in coefficient of grain-boundary self-diffusion was observed first, and then a decrease followed. This behavior is explained by formation of aggregates of carbon atoms at grain boundary, which leads to partial blocking of the boundary. Oxygen atoms had smaller effect on diffusion along the grain boundaries, which is apparently explained by absence of a tendency to form aggregates and lesser deformation of crystal lattice around impurity. The greatest effect of impurities on self-diffusion along the grain boundaries among the examined metals was observed for nickel. Nickel has the smallest lattice parameter, impurity atoms deform its lattice around itself more than aluminum and silver, and therefore they create relatively more lattice distortions in it and additional free volume along the grain boundaries, which lead to an increase in diffusion permeability. Diffusion coefficients along the high-angle boundaries with misorientation angle of 30° turned out to be approximately two times higher than along low-angle boundaries with a misorientation angle of 7°. Diffusion along the <100> grain boundaries flowed more intensively than along the <111> boundaries.

**Keywords:** molecular dynamics, metal, impurity, grain boundary, tilt boundary, diffusion.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-12-930-935

## REFERENCES

1. Veiga R.G.A., Goldenstein H., Perez M., Becquart C.S. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe-C alloys. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 108, pp. 19–22.
2. Kar'kina L.E., Kar'kin I.N., Yakovleva I.L., Zubkova T.A. Computer simulation of carbon diffusion near  $b/2[010](001)$  dislocation in cementite. *Physics of Metals and Metallography*. 2013, vol. 114, no. 2, pp. 155–161.
3. Atrens A. Dependence of the pinning point dislocation interaction energy on the dislocation structure in zirconium oxygen alloys. *Scripta Metallurgica*. 1974, vol. 8, no. 4, pp. 401–412.
4. Sursaeva V., Zieba P. Diffusion impurity drag of twin grain boundaries and triple junctions motion in zinc. *Defect and Diffusion Forum*. 2005, vol. 237-240, pp. 578–583.
5. Iwasaki T., Sasaki N., Yasukawa A., Chiba N. Molecular dynamics study of impurity effects on grain boundary grooving. *Japan Society of Mechanical Engineers. Part A*. 1997, vol. 40, no. 1, pp. 15–22.
6. Goldschmidt H.J. *Interstitial Alloys*. London: Butterworths, 1967, 640 p.
7. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. 3<sup>rd</sup> ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960, 664 p.
8. Cleri F., Rosato V.V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*. 1993, vol. 48, pp. 22–33.
9. Zorya I.V., Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Impurity atoms of light elements in metal crystals: molecular dynamics simulation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2018, vol. 15, no. 4, pp. 526–532. (In Russ.).
10. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Mutual diffusion at the interface in a two-dimensional Ni-Al system. *Technical Physics Letters*. 2003, vol. 29, no. 6, pp. 454–455.
11. Rakin R.Yu., Poletaev G.M., Aksenov M.S., Starostenkov M.D. Mechanisms of grain-boundary diffusion in two-dimensional metals. *Technical Physics Letters*. 2005, vol. 31, no. 8, pp. 650–652.
12. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Dynamic collective displacements of atoms in metals and their role in the vacancy mechanism of diffusion. *Physics of the Solid State*. 2009, vol. 51, no. 4, pp. 727–732.
13. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic simulations in the Fe-C system. *Computational Materials Science*. 2009, vol. 45, pp. 550–560.
14. Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina. *Journal of Applied Physics*. 2008, vol. 103, no. 8, pp. 083504.
15. Palumbo G., Aust K.T. A coincident axial direction (CAD) approach to the structure of triple junctions in polycrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990, vol. 24, pp. 1771–1776.
16. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Diffusion percolation along triple junctions in nanocrystalline materials. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2004, vol. 6, no. 1, pp. 41–47.
17. Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P. *Scripta Materialia*. 2003, vol. 49, no. 1, pp. 825–830.
18. Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, no. 14, pp. 5188–5197.
19. Poletaev G.M., Zorya I.V., Starostenkov M.D., Rakin R.Yu., Tabakov P.Ya. Molecular dynamics simulation of the migration of tilt grain boundaries in Ni and Ni<sub>3</sub>Al. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2019, vol. 128, no. 1, pp. 88–93.
20. Yue-Lin L., Shuo J., Ying Zh. Interaction between impurity nitrogen and tungsten: a first-principles investigation. *Chinese Physics B*. 2012, vol. 21, no. 1, pp. 016105.
21. Amara H., Roussel J.-M., Bichara C., Gaspard J.-P., Ducastelle F. Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals: Application to the Ni-C system. *Physical Review B*. 2009, vol. 79, no. 1, pp. 014109.
22. Siegel D.J., Hamilton J.C. First-principles study of the solubility, diffusion, and clustering of C in Ni. *Physical Review B*. 2003, vol. 68, pp. 094105.
23. Zhu Y.-A., Dai Y.-C., Chen D., Yuan W.-K. First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers. *Carbon*. 2007, vol. 45, no. 1, pp. 21–27.
24. Aguiar-Hualde J.M., Magnin Y., Amara H., Bichara C. Probing the role of carbon solubility in transition metal catalyzing single-walled carbon nanotubes growth. *Carbon*. 2017, vol. 120, pp. 226–232.
25. Lee B.-J. A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-C system. *Acta Materialia*. 2006, vol. 54, no. 3, pp. 701–711.
26. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Lakhtin A.S., Fishman A.Ya. Diffusion of light elements in BCC, FCC and HCP metals. *Solid State Phenomena*. 2008, vol. 138, pp. 119–132.

## Information about the authors:

**G.M. Poletaev**, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair of Advanced Mathematics and Mathematical Modeling (gmpoletaev@mail.ru)

**I.V. Zorya**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Director of the Institute of Architecture and Construction

**R.Yu. Rakin**, Cand. Sci. (Phys.-math.), Assist. Professor, Director of College

**Starostenkov M.D.**, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair of Physics (genphys@mail.ru)

Received July 11, 2019

Revised August 29, 2019

Accepted September 12, 2019