

ВЛИЯНИЕ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ГЦК МЕТАЛЛОВ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ И МИГРАЦИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

¹ЗОРЯ И. В., ²ПОЛЕТАЕВ Г. М.

¹ Сибирский государственный индустриальный университет,
654006, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 4

АННОТАЦИЯ. Методом молекулярной динамики исследуется влияние упругой деформации кристаллической решетки Ni, Ag или Al на энергию связи и миграции примесных атомов C, N и O. Согласно полученным результатам, упругая деформация почти не оказывает влияния на энергию примесного атома. Слабое снижение энергии происходит только при растяжении кристалла. Влияние деформации на энергию миграции более выражено. При растяжении Ni и Ag энергия миграции примесных атомов C, N, O монотонно снижается. Однако для Al картина противоположная: при растяжении энергия миграции примесных атомов в Al увеличивается. При этом сжатие в случае Al оказывает сравнительно большее влияние на энергию миграции, чем растяжение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: молекулярная динамика, металл, примесь, потенциал, деформация, энергия активации диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие примесных атомов с металлами представляет собой значительный научный и технологический интерес, который имеет широкий диапазон применений в материаловедении. Атомы легких элементов (прежде всего, наиболее распространенных: кислорода, азота, углерода), образуя в металлах дефекты и фазы внедрения, обладают высокой химической активностью и уже при низких концентрациях сильно влияют на свойства металлов. Являясь эффективными стопорами вакансий, дислокаций, границ зерен, примеси легких элементов значительно повышают прочность, твердость, фрикционные свойства одновременно, как правило, с хрупкостью [1 – 3]. Для многих сплавов внедрения характерна высокая температура плавления и химическая стойкость. 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. В частности, остаются недостаточно изученными вопросы, связанные с механизмом и характеристиками диффузии примесных атомов в кристаллической решетке металлов с участием и без различных дефектов, в условиях деформации решетки. В этом случае эффективным инструментом исследований является компьютерное моделирование. Однако в литературе известно не так много межатомных потенциалов, описывающих взаимодействия примесных атомов с атомами металлов, которые необходимы для моделирования. Тем более нет потенциалов для ряда металлов и различных примесей, найденных в рамках одного подхода, которые бы позволили при исследованиях судить о каких-либо закономерностях, связанных с теми или иными характеристиками примесей или металлов.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния упругой деформации кристаллической решетки ГЦК металла на энергию связи и миграции примесных атомов C, N, O. Из ГЦК металлов были выбраны Ni, Ag, Al. Этот набор из трех металлов уникален тем, что два из них имеют почти одинаковые радиусы атомов, тогда как другие два – почти одинаковые значения электроотрицательности.

Радиусы атомов: Al – 1,43 Å; Ag – 1,44 Å; Ni – 1,24 Å [1]. Электроотрицательности (шкала Полинга): Al – 1,61; Ag – 1,93; Ni – 1,91 [4]. Таким образом, при получении различных зависимостей для данных трех металлов будет видна взаимосвязь либо с размером атомов, либо с электроотрицательностью.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Моделирование проводилось с помощью метода молекулярной динамики. Расчетный блок кристаллов Pd или Ni имел форму параллелепипеда и содержал 8400 атомов (рис. 1). Граничные условия использовались периодические, т.е. вдоль всех осей имитировалось бесконечное повторение данного участка кристалла. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались многочастичными потенциалами Клери-Розато [5], построенными в рамках модели сильной связи. Потенциальная энергия i -го атома в этом случае находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (1)$$

Здесь A , p , q , ξ , r_0 – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов Клери-Розато были взяты из работы [5].

Для описания взаимодействий атомов примесей легких элементов с атомами металла и атомов примесей друг с другом были выбраны парные потенциалы Морзе:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} \left(\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2 \right), \quad (2)$$

где α , β , D – параметры потенциала. Оба потенциала хорошо зарекомендовали себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики [6 – 8].

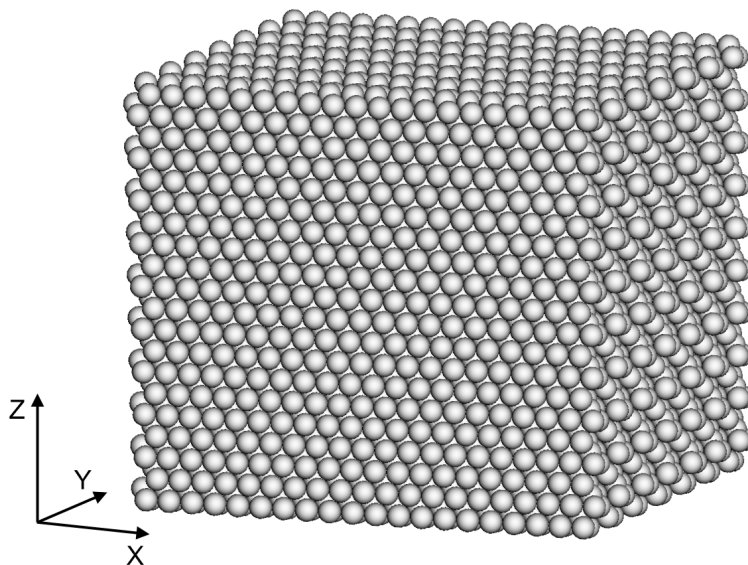


Рис. 1. Расчетный блок ГЦК кристалла, содержащий 8400 атомов. Примесной атом вводился в центр расчетного блока

Поиск параметров потенциалов для рассматриваемых взаимодействий проводился нами по эмпирическим зависимостям, наблюдаемым для большого ряда металлов, имеющих примеси С, N или О. Для этого были выбраны наиболее известные и изученные характеристики: температура плавления или разложения соответствующего химического соединения металла с легким элементом и энергия активации диффузии примесного атома в кристаллической решетке металла. В табл. 1 приведены полученные нами параметры потенциалов Морзе для рассматриваемых связей.

Параметры потенциалов Морзе для описания взаимодействий атомов С, N, O с атомами металла

	$\alpha, \text{Å}^{-1}$	β	$D, \text{эВ}$
Al-C	2,59263	300	0,90
Ag-C	2,96429	700	0,15
Ni-C	2,63598	200	0,20
Al-N	2,66532	300	0,84
Ag-N	3,01255	650	0,26
Ni-N	3,03257	370	0,30
Al-O	2,74220	300	0,84
Ag-O	2,58068	220	0,58
Ni-O	2,71735	170	0,60

Для описания взаимодействий атомов примеси друг с другом в металлах за основу были взяты потенциалы, предложенные другими авторами. Для связи С-С парный потенциал из [9] был трансформирован в потенциал Морзе. Для связей N-N и O-O были взяты потенциалы из работ [10, 11]. Параметры потенциалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры потенциалов Морзе для взаимодействий примесных атомов друг с другом в металле

	$\alpha, \text{Å}^{-1}$	β	$D, \text{эВ}$
C-C	2,62351	190	0,65
N-N	1,55580	700	0,001
O-O	1,26829	500	0,001

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ГЦК и ГПУ кристаллические решетки, как известно, являются наиболее компактными для простых веществ. Коэффициент компактности (отношение объема атомов в элементарной ячейке к общему объему ячейки) для них равен 0,74. Оставшийся объем приходится на, так называемые, поры или пустоты, которые подразделяют на октаэдрические (рис. 2, *а*) и тетраэдрические (рис. 2, *б*). Условный радиус (радиус вписанной в пору сферы при условии, что атомы в кристаллической решетке – твердые шары) октаэдрической поры составляет 0,41, а тетраэдрической – 0,22 радиуса атома [12].

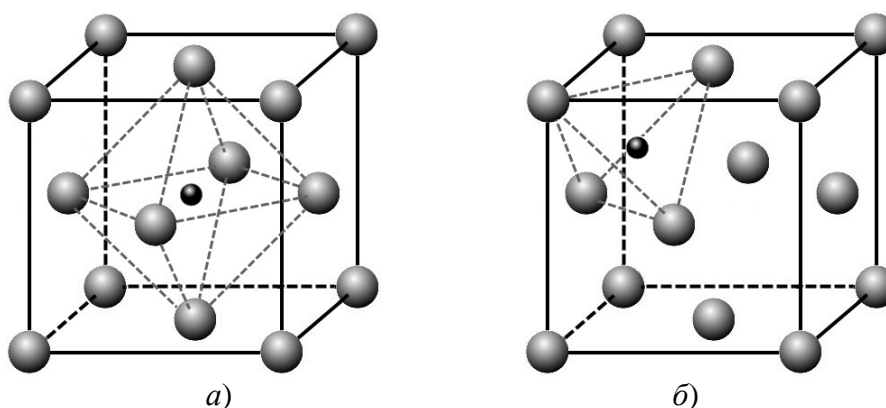


Рис. 2. Расположение примесного атома (выделен черным цветом) в октаэдрической (*а*) и тетраэдрической (*б*) порах в ГЦК решетке

Атомы С, N и O имеют близкие значения радиусов: 0,77 Å для С; 0,71 Å для N и 0,65 Å для O [1, 2]. Согласно многочисленным исследованиям, примесные атомы С, N, O занимают октаэдрические пустоты в ГЦК решетке металлов [1, 3]. В настоящей работе с помощью молекулярно-динамической модели были рассчитаны значения энергий примесных атомов в обоих типах пор. Потенциальная энергия примесных атомов рассчитывалась по формуле

$$E_a = \frac{1}{2}(U_0 - U), \quad (3)$$

где U_0 – энергия расчетной ячейки металла, не содержащей примесного атома; U – энергия расчетной ячейки с одним примесным атомом в той или иной поре. После введения примесного атома проводилась динамическая релаксация, в течение которой атомная структура переходила в состояние с минимальной потенциальной энергией. После релаксации расчетные ячейки охлаждались до 0 К. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия примесного атома в октаэдрической и тетраэдрической (в скобках) порах (эВ)

	С	N	O
Ni	-0,375 (+0,482)	-0,692 (+0,374)	-1,882 (-0,675)
Ag	-0,353 (+0,352)	-0,747 (+0,062)	-1,857 (-0,880)
Al	-2,755 (-1,492)	-2,627 (-1,419)	-2,656 (-1,503)

Приведенные в таблице значения можно также интерпретировать как половину работы, которую нужно затратить для помещения примесного атома из бесконечности в рассматриваемую позицию (без учета разрыва химических связей в исходных соединениях).

В первую очередь, из таблицы видно, что положение всех рассматриваемых примесных атомов энергетически выгоднее в октаэдрической поре. Помещение примесного атома в тетраэдрическую пору в некоторых случаях (С и N в Ni и Ag) даже требует совершения положительной работы. Для примесей С, N, O разница энергий в окта- и тетрапоре, как видно из таблицы, составляет примерно 1 эВ. Сравнивая результаты, полученные для трех металлов Ni, Ag, Al, можно отметить сходство полученных данных для Ni и Ag и существенное отличие значений для Al. Ni и Ag имеют близкие значения электроотрицательности и связанные с ними глубины потенциалов. Для Al глубины потенциалов наибольшие. Таким образом, на энергию примесных атомов преимущественно оказывает влияние глубина межатомных потенциалов.

Одноосная упругая деформация в модели задавалась путем изменения межатомных расстояний вдоль оси <110> (наиболее плотноупакованное направление в ГЦК кристалле) в стартовой конфигурации расчетного блока. Деформация рассматривалась от -3 % (сжатие) до 3 % (растяжение). Для реальных металлов данные значения соответствуют уже пластической деформации, однако в молекулярно-динамической модели с применением периодических граничных условий идеальный кристалл, не содержащий никаких дефектов и границ раздела, в данном диапазоне деформируется без образования пластических сдвигов.

На рис. 3 приведены полученные в настоящей работе зависимости энергии связи примесного атома от деформации кристаллической решетки. В первую очередь, следует заметить, что деформация почти не оказывает влияния на энергию примесного атома. Слабое снижение энергии происходит только при растяжении кристалла.

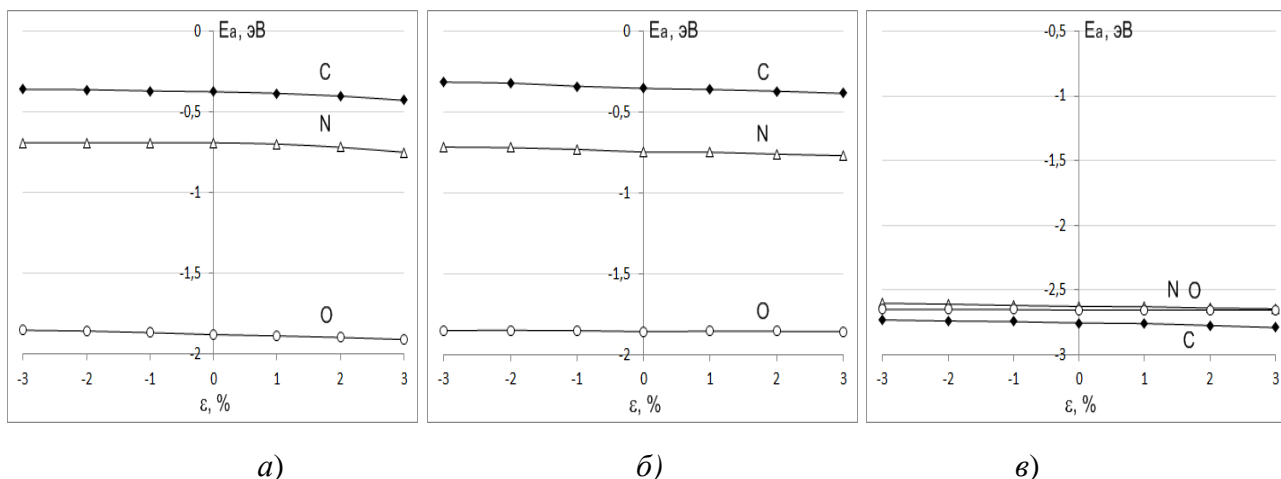


Рис. 3. Энергия примесного атома в зависимости от деформации кристаллической решетки:
а) Ni, б) Ag, в) Al

Влияние деформации на энергию миграции более выражено. На рис. 4 можно видеть, что при растяжении Ni и Ag энергия миграции примесных атомов C, N, O монотонно снижается. Аналогичный результат был получен, например, экспериментально в [13] и с помощью компьютерного моделирования в [14] для самодиффузии в чистых металлах. Повышение коэффициента самодиффузии при упругом растяжении в [14] связывалось с увеличением доли свободного объема.

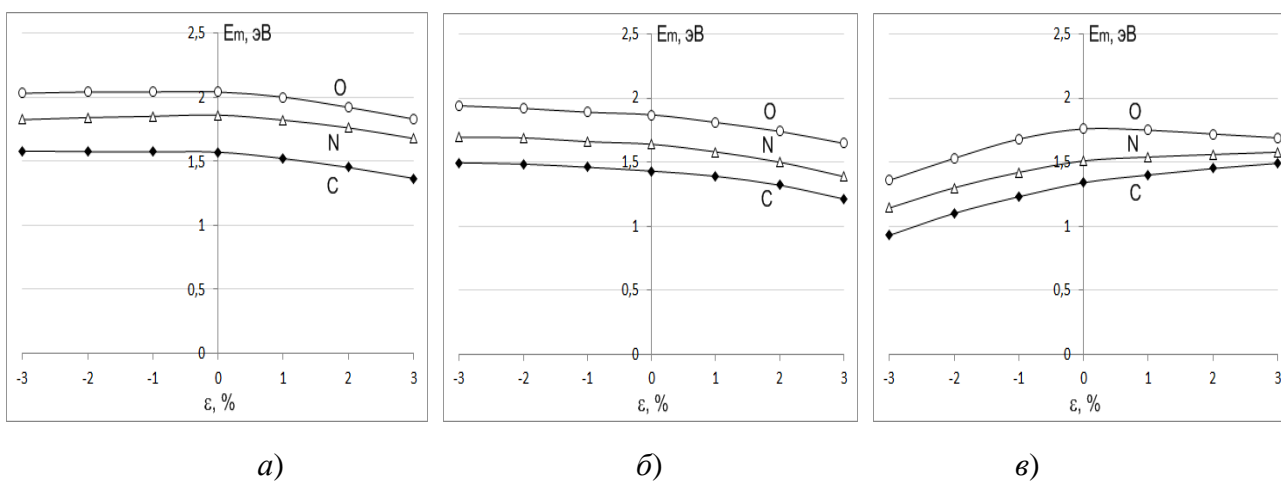


Рис. 4. Энергия миграции примесного атома в зависимости от деформации кристаллической решетки:
а) Ni, б) Ag, в) Al

Для Al, как видно из рис. 4, в, картина противоположная: если для Ni и Ag энергия миграции примесных атомов при растяжении уменьшается, то для Al – увеличивается. Причем, сжатие в случае Al оказывает сравнительно большее влияние на энергию миграции, чем растяжение. Потенциалы взаимодействия примесных атомов с атомами Al отличаются более глубокой энергетической ямой по сравнению с потенциалами для Ni и Ag. Видимо, это является основной причиной. Отличие параметров решетки, как можно видеть при сравнении графиков для Ni и Ag (рис. 4, а и 4, б), практически не влияет на характер зависимостей – они схожи для Ni и Ag.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния упругой деформации кристаллической решетки ГЦК металла на энергию связи и миграции примесных атомов С, N, O. В качестве металлов были выбраны Ni, Ag, Al. Для рассматриваемых примесей рассчитаны энергии связи в октаэдрических и тетраэдрических порах. Показано, что расположение примесных атомов в октапорах является значительно энергетически выгодней, чем в тетрапорах – разница энергии примесных атомов в них отличается примерно на 1 эВ.

Для рассматриваемых примесных атомов найдены зависимости энергии связи и энергии активации диффузии в Ni, Ag и Al от деформации кристаллической решетки. Согласно полученным результатам, упругая деформация почти не оказывает влияния на энергию примесного атома. Слабое снижение энергии происходит только при растяжении кристалла.

Влияние деформации на энергию миграции более выражено. При растяжении Ni и Ag энергия миграции примесных атомов С, N, O монотонно снижается. Однако для Al картина противоположная: при растяжении энергия миграции примесных атомов в Al увеличивается. При этом сжатие в случае Al оказывает сравнительно большее влияние на энергию миграции, чем растяжение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.4820.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. London: Butterworths, 1967. 640 p.
2. Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Пряхина Л. И., Полякова Р. С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966. 346 с.
3. Toth L. E. Transition metal carbides and nitrides. New York: Academic Press, 1971. 276 p.
4. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, Third Edition. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 664 p.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B, 1993. vol. 48, no. 1, pp. 22-33.
6. Poletaev G. M., Novoselova D. V., Kaygorodova V. M. The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in fcc metals at crystallization // Solid State Phenomena, 2016, vol. 247, iss. 3-8, pp. 3-8.
7. Полетаев Г. М., Кулабухова Н. А., Старостенков М. Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 411-418.
8. Poletaev G. M., Zorya I. V., Novoselova D. V., Starostenkov M. D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals // International Journal of Materials Research, 2017, vol. 108, no. 10, pp. 785-790.
9. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic simulations in the Fe-C system // Computational Materials Science, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 550-560.
10. 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, pp. 083504(1-13).
11. San Miguel M. A., Sanz J. F., Álvarez L. J., and Odriozola J. A. Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide // Physical Review B, 1998, vol. 58, iss. 5, pp. 2369-2371.
12. Ашкрофт Н. Физика твердого тела. Том 1. М.: Мир, 1979. 458 с.
13. Драпкин Б. М. О некоторых закономерностях диффузии в металлах // Физика металлов и металловедение. 1992. № 7. С. 58-63.
14. Полетаев Г. М., Юрьев А. Б., Громов В. Е., Старостенков М. Д. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклоне в ГЦК металлах и интерметаллиде Ni₃Al. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2008. 160 с.

EFFECT OF ELASTIC DEFORMATION OF FCC METALS CRYSTAL LATTICE ON THE ENERGY OF THE BINDING AND MIGRATION OF IMPURITY ATOMS OF LIGHT ELEMENTS

¹Zorya I. V., ²Poletaev G. M.

¹Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

²Altai State Technical University, Barnaul, Russia

SUMMARY. The effect of elastic deformation of Ni, Ag and Al crystal lattice on the energy of the binding and migration of impurity atoms C, N and O is studied by the molecular dynamics method. According to the results obtained, the elastic deformation has almost no effect on the binding energy of the impurity atom. A weak decrease in the energy occurs only at tension of the crystal. The effect of deformation on migration energy is more explicit. When Ni and Ag are stretched, the migration energy of impurity atoms C, N, O monotonously decreases. However, for Al the picture is the opposite: during the tension the migration energy of impurity atoms in Al increases. Herewith, compression in the case of Al has a relatively larger effect on the migration energy than the tension.

KEYWORDS: molecular dynamics, metal, impurity, potential, deformation, diffusion activation energy.

REFERENCES

1. Goldschmidt H. J. *Interstitial Alloys*. London: Butterworths, 1967. 640 p.
2. Kornilov I. I., Matveeva N. M., Pryakhina L. I., Polyakova R. S. *Metallokhimicheskie svoystva elementov periodicheskoy sistemy* [Metallochemical properties of elements of the periodic system]. Moscow: Nauka Publ., 1966. 346 p.
3. Toth L. E. *Transition metal carbides and nitrides*. New York: Academic Press, 1971. 276 p.
4. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond, Third Edition*. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 664 p.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 1993. vol. 48, no. 1, pp. 22-33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
6. Poletaev G. M., Novoselova D. V., Kaygorodova V. M. The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in fcc metals at crystallization. *Solid State Phenomena*, 2016, vol. 247, iss. 3-8, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.247.3>
7. Poletaev G. M., Kulabukhova N. A., Starostenkov M. D. Potentsialy mezhatomnogo vzaimodeystviya v sistemakh Pd-H i Ni-H [Potentials of interatomic interaction in systems Pd-H and Ni-H]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 3, pp. 411-418.
8. Poletaev G. M., Zorya I. V., Novoselova D. V., Starostenkov M. D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals. *International Journal of Materials Research*, 2017, vol. 108, no. 10, pp. 785-790. <https://doi.org/10.3139/146.111556>
9. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic simulations in the Fe-C system. *Computational Materials Science*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 550-560. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.11.020>
10. 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, pp. 083504(1-13). <https://doi.org/10.1063/1.2901171>
11. San Miguel M. A., Sanz J. F., Álvarez L. J., and Odriozola J. A. Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide. *Physical Review B*, 1998, vol. 58, iss. 5, pp. 2369-2371. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2369>
12. Ashcroft N. *Fizika tverdogo tela. Tom 1* [Solid State Physics. Volume 1]. Moscow: Mir Publ., 1979. 458 p.
13. Drapkin B. M. O nekotorykh zakonmernostyakh diffuzii v metallakh [On some regularities of diffusion in metals]. *Fizika metallov i metallovedenie* [The Physics of Metals and Metallography], 1992, vol. 7, pp. 58-63.
14. Poletaev G. M., Yur'ev A. B., Gromov V. E., Starostenkov M. D. *Atomnye mekhanizmy strukturno-energeticheskikh prevrashcheniy vblizi granits zeren naklona v GTsK metallakh i intermetallide Ni₃Al* [Atomic mechanisms of structural-energy transformations near the grain boundaries of the slope in fcc metals and the Ni₃Al intermetallic compound]. Novokuznetsk: SibGIU Publ., 2008. 160 p.

Зоря Ирина Васильевна, кандидат технических наук, доцент, директор Архитектурно-строительного института СибГИУ, тел. +79039418941, e-mail: zorya.i@mail.ru

Поletaев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики и математического моделирования, АлтГТУ, тел. +79132362365, e-mail: gmpoletaev@mail.ru