

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.219.3

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ПРИМЕСЕЙ ПО ГРАНИЦЕ ЗЕРНА $\Sigma 3(112)$ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

© 2024 г. А. И. Кочаев^{а,*}, П. Е. Львов^а

^аУльяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432017 Россия

*e-mail: a.kochaev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Представлен атомистический DFT анализ диффузии примесных атомов хрома, никеля и меди в ОЦК-железе как в объеме, так и по границе зерен $\Sigma 3(112)$. Исследованы вклады вакансионного и междоузельного механизмов переноса примесных атомов, определены направления преимущественной диффузии. Рассчитаны температурные зависимости коэффициентов диффузии с учетом наличия магнитного момента атомов раствора, а также зависимости намагнитченности от температуры. Температурные зависимости коэффициентов диффузии немагнитных примесей хрома и меди в объеме и по границе зерна $\Sigma 3(112)$ обнаруживают сходство с соответствующими зависимостями для самодиффузии атомов железа. Зависимости коэффициентов диффузии атомов никеля характеризуются более сильной анизотропией переноса по границе зерен в сравнении с рассмотренными немагнитными примесями.

Ключевые слова: ОЦК-железо, DFT, коэффициент диффузии, намагнитченность, закон Аррениуса

DOI: 10.31857/S0015323024110106, **EDN:** ILYUFW

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование сплавов на основе ОЦК-железа обуславливает значительный интерес к исследованию влияния различных факторов на их механические свойства, включая термическое старение [1, 2], интенсивную пластическую деформацию [3–5], радиационное повреждение [5–7] или одновременное воздействие комплекса различных факторов. Микроструктура ОЦК-железа оказывается чувствительной к внешнему воздействию, что приводит к пространственно-временной эволюции зерен и их границ, способствующей существенно изменить механические свойства материала [7–10]. Благодаря процессам зернограницной сегрегации и преципитации примесей наличие даже их небольших концентраций может существенно влиять на прочностные и другие характеристики сплавов.

Существенное влияние на процессы образования вторых фаз оказывает ускоренная зернограницная диффузия примесей, которая может характеризоваться коэффициентом диффузии, превышающим на несколько порядков соответствующее значение в объеме зерна [11, 12]. Также

коэффициент диффузии примесей по границе зерен (ГЗ) может иметь заметную анизотропию и, в зависимости от направления, отличаться более чем на порядок [11–14]. Вместе с тем в ряде случаев процессы диффузии вдоль расщепленных или винтовых дислокаций, а также когерентных двойниковых границ, могут и не быть путями ускоренной диффузии в металлах [11]. Одним из таких примеров считается случай симметричной наклонной границы $\Sigma 3(112)$ (далее — ГЗ $\Sigma 3(112)$).

Анализ свойств симметричных наклонных ГЗ, выполненный методом молекулярной динамики [15], показывает, что ГЗ $\Sigma 3(112)$ в чистом ОЦК-железе характеризуется невысоким значением энергии (0.38 Дж/м²) по сравнению с другими симметричными наклонными границами (например, энергия ГЗ $\Sigma 3(111)$ составляет 1.30 Дж/м², $\Sigma 5(210)$ — 1.12 Дж/м², $\Sigma 5(310)$ — 1.00 Дж/м²). Добавка хрома в ОЦК-железо приводит к еще большему увеличению различия в энергии границ [15]. Для границы $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе было показано несвойственное большинству ГЗ уменьшение коэффициента самодиффузии по сравнению с объемом зерна

[16]. Для границы с большей энергией $\Sigma 5(210)$ наблюдается обратная ситуация: коэффициенты самодиффузии в ОЦК-железе оказываются существенно выше, чем в объеме зерна [16], что, как правило, и наблюдается в металлах.

Для расчета коэффициентов диффузии в литературе обычно используется метод молекулярной динамики [17–20] или первопринципные расчеты на основе метода функционала электронной плотности (DFT) [16, 21–23]. Использование метода DFT обладает рядом преимуществ, так как позволяет напрямую учитывать влияние распределения электронной плотности, а также магнитного взаимодействия, на значения барьеров миграции, энергий формирования, а также частот перескока атомов и точечных дефектов. Кроме того, использование расчетов из первых принципов не требует разработки и верификации потенциалов межатомного взаимодействия, используемых в молекулярной динамике.

В данной работе выполнен анализ диффузии примесей (хрома, никеля и меди) в объеме зерен, а также по низкоэнергетической границе $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе по вакансионному и междоузельному механизмам. Основной задачей является установление особенностей диффузии примесей, для которых в зависимости от магнитных свойств примесных атомов могут наблюдаться некоторые аномальные свойства зернограничного переноса. При анализе также были учтены зависимости намагниченности от температуры, что позволило получить коэффициенты диффузии рассматриваемых примесей в широком температурном диапазоне.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

1. Выражение для коэффициента диффузии в рамках атомистических подходов

Полные энергии релаксированных бездефектных ($E_{\text{tot}}^{\text{perf}}$) и содержащих вакансионный или междоузельный тип дефекта ($E_{\text{tot}}^{\text{def}}$) равновесных ячеек ОЦК-железа, содержащих ГЗ $\Sigma 3(112)$, используются для определения энергий формирования точечных дефектов [24, 25]:

$$E_f^{\text{def}} = E_{\text{tot}}^{\text{def}} - E_{\text{tot}}^{\text{perf}} \pm \mu, \quad (1)$$

где μ — химический потенциал удаленных (со знаком “плюс”) или внедренных (со знаком “минус”) атомов. За химический потенциал собственных, удаленных или внедренных атомов принято брать приведенную на один атом полную энергию ячейки простого вещества, образованного этими атомами [26]. Для расчета химического потенциала атомов железа таким

простым веществом выступает ОЦК-железо, атомов Cr — ОЦК-хром, атомов Ni — ГЦК-никель, атомов Cu — ГЦК-медь. Найденные с помощью выражения (1) энергии формирования дефектов позволяют определить равновесные концентрации невзаимодействующих точечных дефектов с помощью фактора Больцмана [17, 27]:

$$c_{\text{def}} = \exp \left[- \frac{(E_f^{\text{def}} - TS_f^{\text{def}})}{k_B T} \right], \quad (2)$$

где T — температура, S_f^{def} — энтропия формирования дефекта, k_B — постоянная Больцмана.

Барьер миграции точечного дефекта E_m^{def} , составляющий вместе с E_f^{def} полный активационный барьер диффузии E_a , также может быть вычислен методом первопринципного атомистического моделирования с помощью подхода упругой ленты [28]. Для этого задается вероятный путь перемещения атома (дефекта) через эквивалентные наиболее устойчивые положения в решетке, который соответствует выбранному направлению диффузии. В нашей работе использовано построение 4 промежуточных положений атомов между двумя эквивалентными в каждом интересующем случае. То, насколько удачно определены энергетически стабильные положения атомов и насколько близким оказывается моделируемый путь их движения по отношению к реальным перескокам в решетке, определяет, в конечном итоге, качество и надежность полученного барьера [29–31]. Поскольку диффузионные процессы относятся к динамике редких событий (экспериментальные значения активационных барьеров для ОЦК-металлов велики по сравнению со средней кинетической энергией атомов), к ним применимы подходы теории переходных состояний, согласно которой частота перескока атомов примеси по вакансиям и (или) междоузлиям ν является функцией барьера миграции и температуры [32]:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[- \frac{E_m^{\text{def}}}{k_B T} \right], \quad (3)$$

где ν_0 — частота эффективной колебательной моды.

Коэффициент диффузии может быть выражен с помощью (2) и (3) следующим образом [16]:

$$D = \frac{1}{2} f d^2 c_{\text{def}} \nu = \frac{1}{2} f d^2 \nu_0 \exp \left(\frac{S_f^{\text{def}}}{k_B} \right) \exp \left[- \frac{(E_m^{\text{def}} + E_f^{\text{def}})}{k_B T} \right], \quad (4)$$

где f — коэффициент корреляции, вводимый для перехода от одиночного моделируемого атом-

ного прыжка к большому числу статистически независимых прыжков, d — длина прыжка, т. е. расстояние между найденными энергетически наиболее выгодными эквивалентными положениями.

Учет влияния температурной зависимости намагниченности на величину активационного барьера E_a (E_a вычисляется при нулевой температуре) описывается выражением [33]:

$$E_a = E_a^p (1 + \alpha s^2), \quad (5)$$

где E_a^p — значение активационного барьера в парамагнитном состоянии, s — магнитный параметр порядка, α — скаляр. Представленная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными по коэффициентам самодиффузии в ОЦК-железе при $\alpha = 0.22$.

2. Параметры первопринципных DFT-расчетов

Все полные энергии были получены DFT-методом. В качестве базисного набора использовано семейство плоских волн с энергией обрезания 420 эВ, а в качестве обменно-корреляционной энергии использовано приближение Пердью—Берка—Эрзерхофа [34]. Предварительные расчеты показали, что применение k -сетки $3 \times 3 \times 2$ является оптимальным выбором, обеспечивающим условие точности и скорости вычислений для предложенной атомной ячейки. Релаксация сил, действующих на атом, осуществлена методом градиентного спуска до значений 0.005 эВ/Å (0.03 эВ/Å для переходных состояний) с учетом магнитной составляющей, задаваемой начальным магнитным моментом ($2 \mu_B$ для начального магнитного момента атомов железа и $1 \mu_B$ для атомов никеля). Периодические граничные условия применяются во всех пространственных направлениях. Чтобы исключить скольжение атомных слоев друг относительно друга, удаленные от рассматриваемой границы атомные позиции жестко фиксируются. Введенные междоузельные дефекты считаются незаряженными. Вычисления выполнены с использованием пакета QuantumATK [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Атомистическая модель ГЗ $\Sigma 3(112)$

Построение симметрично-наклонных ГЗ, к семейству которых относится ГЗ $\Sigma 3(112)$, можно выполнить с помощью известных в литературе алгоритмов (см. напр., [36]). На рис. 1а показан результат генерации атомистической модели ГЗ $\Sigma 3(112)$ в виде периодической ячейки с соприкасающимися кристаллитами — объемными частями ОЦК-железа. Взаимное влияние

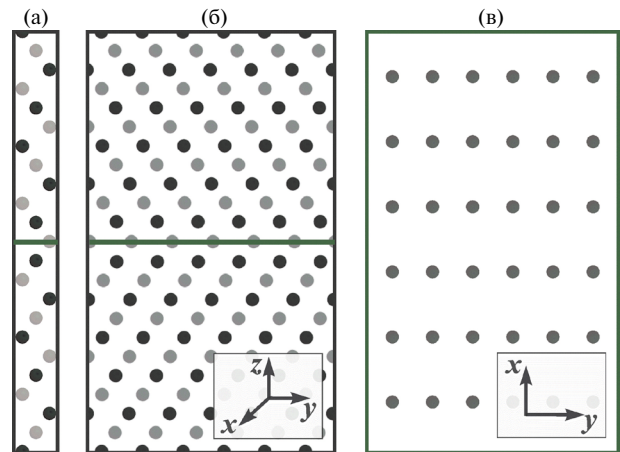


Рис. 1. Атомистические модели прилегающих друг к другу кристаллитов, образующих ГЗ $\Sigma 3(112)$: а — базовая модельная ячейка; б — модельная расчетная область, полученная путем трансляции модельной ячейки в направлениях x и y ; в — атомы в плоскости ГЗ, образующие РСУ.

периодически расположенных ГЗ отсутствует по причине их существенного удаления друг от друга в z -направлении. Моделирование независимых атомных прыжков по ГЗ в направлениях x и y требует дополнительной трансляции базовой модельной ячейки (рис. 1а) в этих направлениях (рис. 1б). Далее координаты атомов и длины векторов построенной ячейки были релаксированы с помощью DFT-метода, параметры которого описаны в предыдущем пункте. Итоговые размеры ячейки составили $7.97 \times 9.73 \times 21.0$ Å; межатомные расстояния (в объеме кристаллитов) хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Вид решетки совпадающих узлов (PCU), построенной точно в плоскости ГЗ, показан на рис. 1в.

Таким образом, для исследования процессов диффузии примесных атомов Cr, Ni и Cu по ГЗ $\Sigma 3(112)$ и из этой границы в объем на первый атомный слой с помощью предложенной DFT-методики, предполагающей вклад как со стороны вакансий, так и междоузлий, необходимо, соответственно, (i) удалить пару атомов железа на границе, заменив один из них на примесный, и (ii) поместить примесный атом в наиболее энергетически выгодное междоузельное положение, предварительно найдя его.

2. Положения атомов примеси на ГЗ $\Sigma 3(112)$

С точки зрения вакансионного механизма переноса энергетически предпочтительные положения примесных атомов вблизи вакансий определяются достаточно просто: не происходит сколько-нибудь заметной перегруппировки атомов (рис. 2а). Для атомов внедрения ситуа-

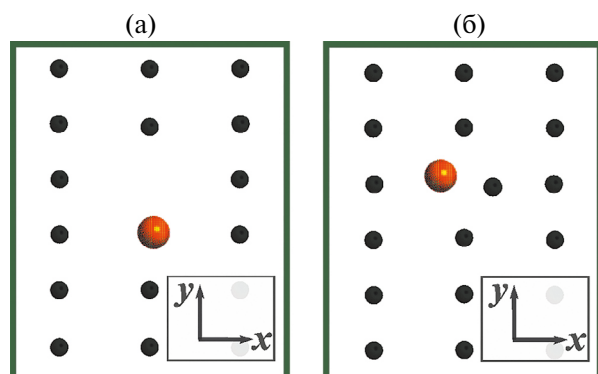


Рис. 2. Энергетически оптимальные положения примесных атомов Cr, Ni и Cu (оранжевые шары) в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$: а — в области вакансионного дефекта; б — в междоузельном положении.

ция несколько сложнее. Как следует из выводов работы [16], поиск наиболее устойчивых положений внедренного атома железа в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе среди нескольких близко расположенных тестовых ведет к появлению трех метастабильных состояний в области участка площадью всего $10 \text{ \AA}^2$. Эта особенность существенно отличается от ГЗ $\Sigma 5(210)$, характеризующейся большей энергией, где междоузельное положение внедренного атома железа является единственным и безальтернативным [16]. Энергетически выгодные положения внедренного атома железа, находящегося в междоузельном положении в плоскости ГЗ $\Sigma 5(112)$, найденные в работе [16], будем использовать в качестве начальных (до-оптимизационных) состояний всех исследуемых примесных атомов внедрения.

Как показали наши DFT-вычисления, релаксированные положения внедренных на ГЗ $\Sigma 5(112)$ атомов Cr, Ni и Cu соответствуют межатомным гантелеобразным конфигурациям, которые образует примесный атом железа. Наблюдаемое отличие связано с искажением от линейного порядка расположения атомов вдоль оси y (рис. 2б). Отклонение от линейной цепочки выражено сильнее для атомов Cu (очевидно, что размер атома Cu препятствует формированию стандартной двухатомной гантелеобразной конфигурации). Наиболее близкой по отношению к идеальной (выровненной в y -направлении) гантелеобразной конфигурации имеет пара атомов “Fe–Cr”.

3. Активационные барьеры диффузии

Для определения значений активационных барьеров диффузии примесей по ГЗ $\Sigma 5(112)$ и из границы в объем, осуществляемой посредством вакансионного механизма, необходимо знать энергию формирования вакансионного дефекта (т.е. энергию удаления атома железа из узла

решетки) на этой границе и барьеры миграции атомов Cr, Ni и Cu в область вакансии. Подход к вычислениям этих величин с помощью первопринципного DFT описан выше.

Для определения активационных барьеров междоузельной диффузии необходимо вычислить энергию формирования междоузельного гантелеобразного дефекта (т.е. энергию добавления чужеродного атома в междоузельное положение) на ГЗ $\Sigma 5(112)$ и барьеры миграции атомов Cr, Ni и Cu к соседним атомам железа. Единичные перескоки атомов примеси, моделирующие тот или иной способ переноса в двух ортогональных направлениях на ГЗ $\Sigma 5(112)$, показаны схематически на рис. 3.

Моделирование процесса диффузии предполагает, что такие атомные прыжки должны быть коллективными и осуществляться последовательно вдоль выбранного направления. Этому условию удовлетворяют прыжки атомов примеси, изображенные на рис. 3а – 3в, поскольку после совершения указанного прыжка с барьером E_m^{def} атом вновь может совершить новый прыжок в том же направлении с тем же барьером. Показанная на рис. 3г ситуация иная: после прыжка атома примеси из одной гантелеобразной парной конфигурации он попадает в другую, но для совершения нового прыжка в том же направлении необходимо преодолеть новый барьер, включающий распад гантелеобразной пары и затраты энергии на встраивание атома примеси в другое междоузельное положение (красная пунктирная кривая). Таким образом, требует учета не только единичный прыжок примесного атома справа налево (зеленая кривая на рис. 3г), но и затраты энергии на перескок атома через плотноупакованный вертикальный атомный ряд. Очевидно, что пренебрежение этим обстоятельством приведет к недооценке барьера диффузии и, как следствие, более высоким коэффициентам диффузии вдоль так называемого “медленного” направления диффузии. Отметим, что такой нюанс характерен только для примесных атомов, поскольку перескоки атомов из одной гантелеобразной конфигурации в другую не ограничивают процесс самодиффузии вдоль x -направления.

DFT-вычисленные энергии формирования и энергии миграции примесей Cr, Ni и Cu в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в сравнении со значениями собственных атомов перечислены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, энергия формирования вакансии атома железа на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе оказывается даже выше, чем соответствующая энергия в объеме. То же самое относится к случаю формирования вакансии железа, когда рядом с ней находится атом хрома. Одна-

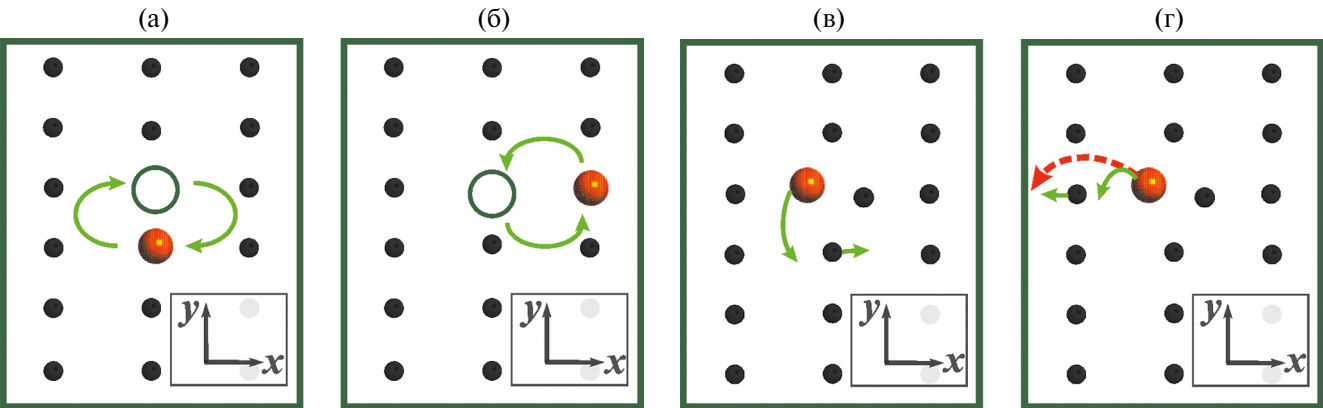


Рис. 3. Схематическое изображение индивидуальных прыжков атомов примеси, обуславливающих: а — вакансионный тип диффузии в y -направлении; б — вакансионный тип диффузии в x -направлении; в — междоузельный тип диффузии в y -направлении; г — междоузельный тип диффузии в x -направлении.

Таблица 1. DFT-вычисленные характеристики вакансий и примесных междоузлий Cr, Ni и Cu в объеме (V) ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в сравнении с собственными атомами железа

Характеристики вакансий						
	$E_f^{def}, \text{эВ}$		$E_m^{def}, \text{эВ}$			
	V	ГЗ (112)	V	ГЗ (112)		
				x	y	z
Fe	2.147	2.219	0.637	—	0.613	0.572
Cr	1.944	2.104	0.513	—	0.669	0.474
Ni	2.210	1.738	0.596	—	0.759	1.027
Cu	2.820	2.762	0.507	—	0.630	0.482

Характеристики междоузлий						
	$E_f^{def}, \text{эВ}$		$E_m^{def}, \text{эВ}$			
	V	ГЗ (112)	V	ГЗ (112)		
				x	y	z
Fe	3.663	2.887	0.275	0.721	0.722	0.783
Cr	3.890	2.857	0.273	—	0.458	0.597
Ni	4.453	3.263	0.582	—	0.964	0.881
Cu	5.294	4.116	0.330	—	0.891	0.737

ко для двух оставшихся случаев, т. е. когда речь идет о формировании вакансий в присутствии примесей Ni и Cu, ситуация приобретает более традиционный вид, когда формирование вакансий на границах зерен должно быть энергетически выгоднее, чем в объеме материала. Что касается абсолютной разницы между значениями энергий формирования вакансий в объеме и на ГЗ $\Sigma 3(112)$, то она максимальна для примеси никеля (0.472 эВ) и минимальна для чистого ОЦК-железа. Значения энергии формирования всех представленных междоузельных атомов на ГЗ $\Sigma 3(112)$ ниже соответствующих значений в объеме. Сравнивая эти энергии между собой, видим, что с энергетической точки зрения образование вакансий на ГЗ $\Sigma 3(112)$ и в объеме ОЦК-железа является более предпочтительным

процессом по сравнению с формированием междоузлий. Вычисленные в объеме ОЦК-железа значения барьеров миграции вакансий и междоузлий обнаруживают противоположную закономерность: с меньшими энергетическими затратами совершаются прыжки собственных и примесных междоузельных атомов в соседнее положение. Используемый в работе атомистический подход позволяет исследовать диффузионные процессы в произвольных направлениях с атомарным “разрешением”. В табл. 1 приведены вычисленные значения энергий миграции вакансий и междоузлий по трем ортогональным направлениям: в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в x - и y -направлениях (рис. 1, рис. 3) и перпендикулярно границе на первый атомный слой (z -направление). Барьеры

миграции рассмотренных примесей по вакансиям и междоузлиям в x -направлении принимают достаточно высокие значения (> 4 эВ) по сравнению с другими направлениями и не указаны в таблице. Примечательно, что x -направление совпадает с осью наклона, которое, как правило, соответствует направлению наиболее быстрой зернограницной диффузии [12]. Однако, как показали наши расчеты, миграция атомов примеси по обоим механизмам в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в этом направлении не должна происходить. С точки зрения вакансионного механизма перенос затруднен, поскольку седловое положение как собственных, так и примесных атомов имеет достаточно высокую энергию из-за большого расстояния перескока в данном направлении. С точки зрения междоузельного механизма необходимы большие затраты энергии на перескок атома примеси из одной энергетически предпочтительной парной атомной конфигурации в другую через плотноупакованный вертикальный ряд атомов железа.

Сравнительный анализ значений активационных барьеров из табл. 1 позволяет сделать вывод о преимущественном типе диффузии: из-за более низких значений энергий формирования вакансий как в объеме матрицы ОЦК-железа, так и на ГЗ $\Sigma 3(112)$, диффузия осуществляется преимущественно вакансионным механизмом, при этом энергии миграции междоузлий по сравнению с вакансиями невысоки.

Полезно сравнить DFT-вычисленные значения энергий формирования вакансий и междоузлий с доступными литературными данными. Полученные методом молекулярной динамики в работе [37] энергии активации диффузии и барьеры миграции Ni в объеме ОЦК-железа равны 2.260 и 0.582 эВ, соответственно. Энергия миграции атомов Cu в ОЦК-железе по данным работы [38] составляет 0.700 эВ, атомов хрома — 0.590 эВ [39].

4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии

Температурные зависимости коэффициентов диффузии примесных атомов Cr, Ni и Cu в матрице ОЦК-железа, вычисленные по формуле (4), приведены на рис. 4. Из-за преобладающего вакансионного типа переноса над междоузельным представлены результаты вычисления коэффициентов диффузии, осуществляемой посредством вакансионного механизма. Коэффициенты диффузии в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ вычислены для атомных перескоков, происходящих в двух ортогональных направлениях: вдоль y и вдоль z , т. е. с границы в объем на первый атомный слой.

Семейство представленных на рис. 4 зависимостей коэффициентов диффузии от обратной температуры позволяет сделать вывод о скоростях диффузионных процессов собственных и примесных атомов (Cr, Ni и Cu) в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$. Круглые, треугольные и квадратные метки соотносятся, соответственно, с коэффициентами диффузии в объеме, в y -направлении на ГЗ $\Sigma 3(112)$ и в z -направлении на ГЗ $\Sigma 3(112)$. Метки, относящиеся к диффузии одной и той же частицы в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$, окрашены в одинаковый цвет. По разбросу меток желтого цвета вдоль вертикальной координаты можно судить о невысокой степени анизотропии коэффициентов диффузии, относящихся к переносу собственных атомов железа в объеме и на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в y - и z -направлениях. В диапазоне температур от 400 до 1000 К коэффициенты самодиффузии отличаются менее чем на один порядок, что соотносится с типичным значением погрешностей при построении атомистических DFT-моделей диффузии.

Поведение примесных атомов Cr и Cu в рассмотренных случаях характеризуется близкими значениями коэффициентов диффузии (соответственно, синие и красные метки на рис. 4). Наиболее быстрым способом переноса для этих типов примесных атомов является диффузия в объеме ОЦК-железа (при этом диффузия Cr и Cu в объеме должна происходить несколько быстрее по сравнению с процессом самодиффузии) и с ГЗ $\Sigma 3(112)$ в объеме. В середине рассмотренного температурного диапазона (700 К) отличие между коэффициентами диффузии в объеме ОЦК-железа и y -направлением на ГЗ $\Sigma 3(112)$ составляет один порядок. С другой стороны, из-за большего различия в значениях активационных барьеров коэффициенты диффузии примеси Ni в ОЦК-железе по ГЗ $\Sigma 3(112)$ в разных направлениях и в объеме отличаются заметно сильнее (закрашенный участок с метками зеленого цвета). Диффузия атомов Ni в объеме ОЦК-железа происходит быстрее, чем самодиффузия в объеме (отношение коэффициентов диффузии $D_{\text{Ni}}^{\text{v}}/D_{\text{Fe}}^{\text{v}}$ составляет 1.44 при температуре 700 К), но медленнее, чем диффузия атомов Cr ($D_{\text{Ni}}^{\text{v}}/D_{\text{Cr}}^{\text{v}} = 0.19$) и Cu ($D_{\text{Ni}}^{\text{v}}/D_{\text{Cu}}^{\text{v}} = 0.26$). Медленным направлением в случае диффузии примеси Ni является z -направление на ГЗ $\Sigma 3(112)$, которое для атомов Cr и Cu, не обладающих магнитным моментом, оказывается наиболее быстрым. При той же температуре отличия в коэффициентах диффузии составляют $D_{\text{Ni}}^{\text{v}}/D_{\text{Ni}}^{\text{ГЗ}3(y)} = 0.469 \times 10^2$ и $D_{\text{Ni}}^{\text{v}}/D_{\text{Ni}}^{\text{ГЗ}3(z)} = 0.364 \times 10^4$. Обнаруженная существенная зависимость коэффициентов диффузии атомов Ni от направления берет свое начало из экспоненциального характера взаимосвязи

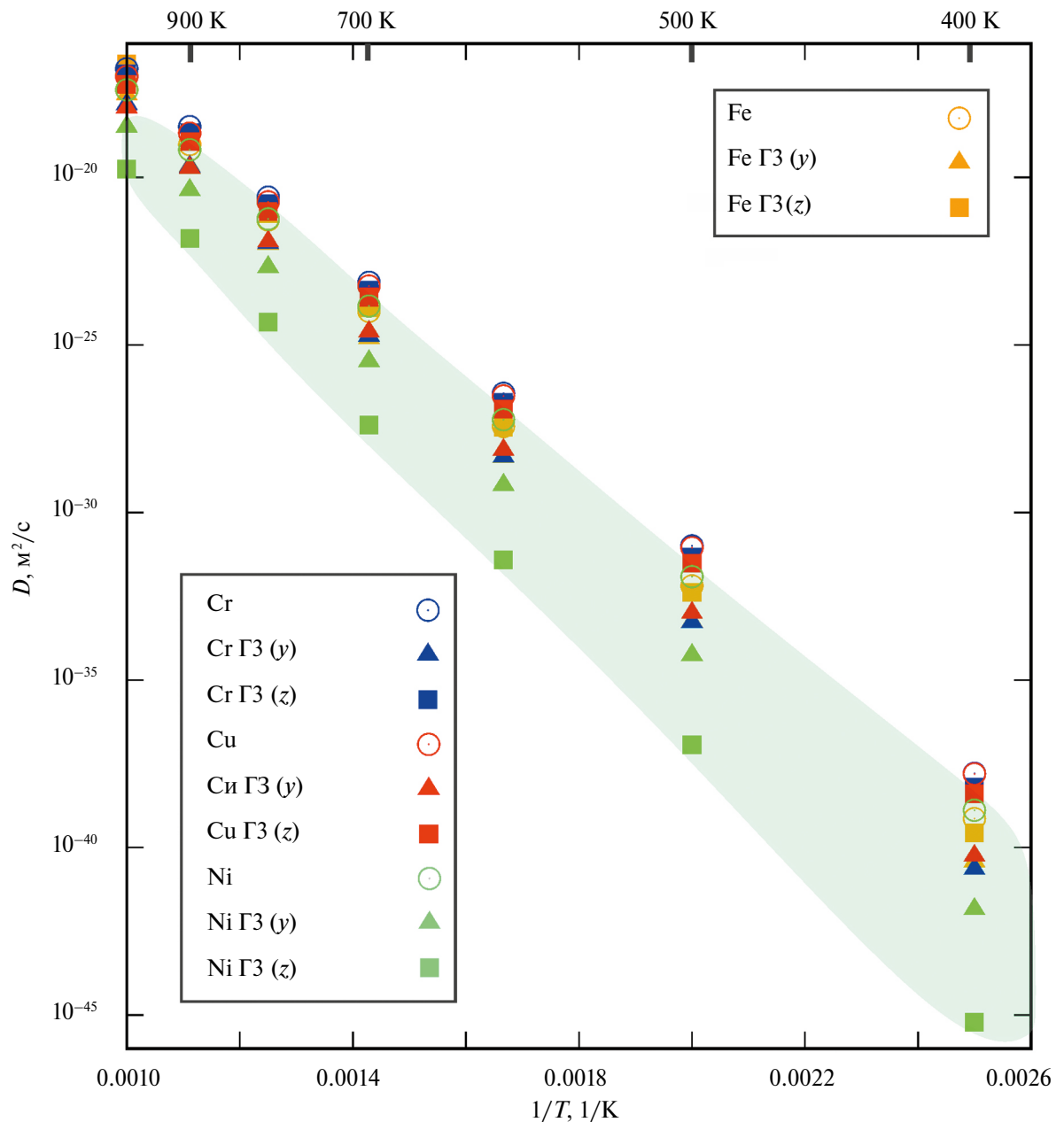


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии D собственных (Fe) и примесных атомов (Cr, Ni и Cu) от обратной температуры $1/T$ в ОЦК-железе. Диффузия осуществляется посредством вакансионного механизма в объеме материала, в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в y -направлении и в z -направлении из ГЗ $\Sigma 3(112)$ в объем.

между коэффициентами диффузии и активационными барьерами диффузии. На последние, вероятно, оказывает заметное влияние эффект магнитного упорядочения, учитываемый в DFT-расчетах с помощью учета магнитных моментов атомов Ni. Кроме того, положения атомов Ni вблизи вакансий на ГЗ $\Sigma 3(112)$, найденные в ходе решения оптимизационной задачи, создают наиболее устойчивые атомные конфигурации среди всех рассмотренных. Поэтому переход атомов Ni из этих положений оказывается наиболее затруднительным, так как соот-

ветствует большим значениям активационных барьеров перескока атомов Ni по вакансиям по сравнению с остальными примесями (табл. 1).

Приведем сравнение с доступными экспериментальными данными [40]: при температуре 788 K измеренный коэффициент диффузии Ni в поликристаллической матрице ОЦК-железа составил $1.85 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент диффузии Cu в монокристалле ОЦК-железа равен $4.81 \times 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при температуре 963 K. Измеренные значения коэффициентов диффузии совпадают с зависимостью Аррениуса на рис. 4.

ВЫВОДЫ

В первопринципных расчетах на основе метода функционала плотности установлены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей Cr, Ni и Cu в объеме кристаллитов ОЦК-железа и по ГЗ $\Sigma 3(112)$. Рассмотрена диффузия по вакансионному и междоузельному механизмам. Установлены равновесные конфигурации рассматриваемых точечных дефектов, их энергии формирования и миграции как в объеме, так и по ГЗ. Энергетически предпочтительные положения внедренных на ГЗ $\Sigma 3(112)$ примесных атомов Cr, Ni и Cu соответствуют таким же гантельным конфигурациям, которые образует собственный междоузельный атом железа.

На основе расчетов показано, что диффузия примесей по ГЗ $\Sigma 3(112)$ имеет ряд особенностей, отличающих ее от других симметричных наклонных границ. Во-первых, коэффициент диффузии примесей по данной ГЗ оказывается меньше, чем в объеме ОЦК-железа. Если для немагнитных примесей (Cr и Cu) коэффициенты диффузии по ГЗ $\Sigma 3(112)$ и в объеме оказываются величинами одного порядка, то для примеси с ферромагнитными свойствами (Ni) отличие может составлять несколько порядков. Во-вторых, ось наклона ГЗ $\Sigma 3(112)$ не является направлением наиболее быстрой зернограницной диффузии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-11-00036, <https://rscf.ru/project/22-11-00036/>).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng Z., Meiners T., Lu Y., Liebscher C.H., Kostka A., Raabe D., Gault B. Quantitative analysis of grain boundary diffusion, segregation and precipitation at a sub-nanometer scale // *Acta Mater.* 2022. V. 225. P. 117522.
2. Thuvander M., Andersson M., Stiller K. Atom probe tomography investigation of lath boundary segregation and precipitation in a maraging stainless steel // *Ultramicroscopy*. 2013. V. 132. P. 265–270.
3. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // *Усп. Физич. наук*. 2020. Т. 190. С. 785–810.
4. Straumal B.B., Dobatkin S.V., Rodin A.O., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Goll D., Baretzky B. Structure and properties of nanograined Fe–C alloys after severe plastic deformation // *Adv. Eng. Mater.* 2011. V. 13. № 6. P. 463–469.
5. Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 215 с.
6. Pareige C., Etienne A., Gueye P.-M., Medvedev A., Kaden C., Konstantinovic M.J., Malerba L. Solute rich cluster formation and Cr precipitation in irradiated Fe–Cr–(Ni, Si, P) alloys: ion and neutron irradiation // *J. Nuclear Mater.* 2022. V. 572. P. 154060.
7. Chen Qi, Hu R., Jin S., Xue F., Sha G. Irradiation-induced segregation/desegregation at grain boundaries of a ferritic Fe–Mn–Si steel // *Acta Materialia*. 2021. V. 220. P. 117297.
8. Mai H.L., Cui X.-Y., Scheiber D., Romaner L.R., Simon P. The segregation of transition metals to iron grain boundaries and their effects on cohesion // *Acta Mater.* 2022. V. 231. P. 117902.
9. Dangwal S., Edalati K., Valiev R.Z., Langdon T.G. Breaks in the Hall–Petch Relationship after Severe Plastic Deformation of Magnesium, Aluminum, Copper, and Iron // *Crystals*. 2023. V. 13. № 3. P. 413.
10. Xu Z., Shen Y.-F., Naghibzadeh S.K., Peng X., Muralikrishnan V., Maddali S., Menasche D., Krause A.R., Dayal K., Suter R.M., Rohrer G.S. Grain boundary migration in polycrystalline α -Fe // *Acta Mater.* 2024. V. 264. P. 119541.
11. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
12. Herzig C., Mishin Y. Grain boundary diffusion in metals / in book eds. Heitjans P., Kärger J. Diffusion in condensed matter. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 337–366.
13. Hoffman R.E. Anisotropy of grain boundary self-diffusion // *Acta Metal.* 1956. V. 4. № 1. P. 97–98.
14. L'vov P.E., Sibatov R.T., Svetukhin V.V. Anisotropic grain boundary diffusion in binary alloys: Phase-field approach // *Mater. Today Comm.* 2023. V. 35. P. 106209.
15. Tikhonchev M., Meftakhutdinov R., L'vov P. Mixing enthalpy near grain boundaries in Fe–Cr alloy: The results of atomistic simulation // *J. Nuclear Mater.* 2023. V. 585. P. 154611.
16. Kochaev A., L'vov P. Anisotropic diffusion in symmetric tilt grain boundaries in bcc iron: a DFT study // *Materialia*. 2023. V. 32. P. 101953.
17. Tikhonchev M. MD simulation of vacancy and interstitial diffusion in FeCr alloy // *Phys. Scripta*. 2023. V. 98. P. 095927.
18. Ступак М.Е., Уразалиев М.Г., Попов В.В. Атомистическое моделирование симметричной и асимметричных границ зерен наклона $\Sigma 5 \langle 001 \rangle$ в ниобии: структура, энергия, точечные дефекты, зернограницная самодиффузия // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 8. С. 732–738.
19. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Атомистическое моделирование самодиффузии и диффузии со вдоль симметричных границ зерен наклона $[2110]$ в α -Ti // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 9. С. 861–872.
20. Koju R.K., Mishin Y. Atomistic study of grain-boundary segregation and grain-boundary diffusion in Al–Mg alloys // *Acta Mater.* V. 201. P. 596–603.
21. Starikov S., Mrovec M., Drautz R. Study of grain boundary self-diffusion in iron with different atomistic models // *Acta Mater.* 2020. V. 188 P. 560–569.

22. *Versteyleen C.D., van Dijk N.H., Sluiter M.H.F.* First-principles analysis of solute diffusion in dilute bcc Fe-*X* alloys // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 094105.
23. *Sholl D.S.* Using density functional theory to study hydrogen diffusion in metals: a brief overview // *J. Alloys Compounds*. 2007. V. 446–447. P. 462–468.
24. *Van de Walle C.G., Neugebauer J.* First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 3851–3879.
25. *Мефтахутдинов Р.М., Тихончев М.Ю., Евсеев Д.А.* Исследование структурных и энергетических свойств границ (210) и (130) в железе и сплаве Fe–Cr // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 5. С. 384–391.
26. *Kochaev A., Efimov V., Kaya S., Flores-Moreno R., Katin K., Maslov M.* On point perforating defects in bilayer structures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. P. 30477–30487.
27. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.
28. *Mills G., Jonsson H., Schenter G.K.* Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen // *Surface Science*. 1995. V. 324. P. 305–337.
29. *Smidstrup S., Pedersen A., Stokbro K., Jónsson H.* Improved initial guess for minimum energy path calculations // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 214106.
30. *Kistanov A.A., Kripalani D.R., Cai Y., Dmitriev S.V., Zhou K., Zhang Y.-W.* Ultrafast diffusive cross-sheet motion of lithium through antimonene with 2+1 dimensional kinetics // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 2901–2907.
31. *Poletaev G.M., Kaygorodova V.M., Elli G.A., Uzhakina O.M., Baimova J.A.* Research of the atomic clusters diffusion over the (111) and (100) surfaces of Ni crystal // *Letters on Materials*. 2014. V. 4. P. 218–221.
32. *Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J.* Current status of transition-state theory // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 12771–12800.
33. *Iijima Y.* Diffusion in high-purity iron: Influence of magnetic transformation on diffusion // *J. Phase Equil. Diffusion*. 2005. T. 26. P. 466–471.
34. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
35. *Smidstrup S., Markussen T., Vancraeyveld P., Wellendorff J., Schneider J., Gunst T., Verstichel B., Stradi D., Khomyakov P.A., Vej-Hansen U.G., Lee M.-E., Chill S.T., Rasmussen F., Penazzi G., Corsetti F., Ojanperä A., Jensen K., Palsgaard M.L.N., Martinez U., Blom A., Brandbyge M., Stokbro K.* QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2019. V. 32. P. 015901.
36. *Zheng H., Li X.-G., Tran R., Chen C., Horton M., Winston D., Persson K.A., Ong S.P.* Grain boundary properties of elemental metals // *Acta Mater.* 2020. V. 186. P. 40–49.
37. *Shu X., Chongyu W.* Self-diffusion of Fe and diffusion of Ni in Fe calculated with MAEAM theory // *Physica B: Condensed Matter*. 2004. V. 344. № 1–4. C. 413–422.
38. *Toyama T., Zhao C., Yoshie T., Yamasaki S., Uno S., Shimodaira M., Miyata H., Suzudo T., Shimizu Y., Yoshida K., Inoue K., Nagai Y.* Radiation-enhanced diffusion of copper in iron studied by three-dimensional atom probe // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 556. P. 153176.
39. *Pérez R.A., Weissmann M.* Ab initio study of magnetic effects on diffusion in α -Fe // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. 7033–7043.
40. *Mehrer H.* Diffusion in solid metals and alloys. Landolt-Börnstein — Group III Condensed Matter 26: Condensed Matter. Springer Verlag: Berlin Heidelberg. 1990.

ATOMISTIC MODELING OF IMPURITY DIFFUSION IN THE GRAIN BOUNDARY OF $\Sigma 3(112)$ IN BCC IRON

A. I. Kochaev^{1,*} and P. E. L'vov¹

¹*Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432017 Russia*

*e-mail: a.kochaev@gmail.com

The article presents an atomistic DFT analysis of the diffusion of chromium, nickel, and copper impurity atoms in bcc iron both in the bulk and along the $\Sigma 3(112)$ grain boundary. The contributions of the vacancy and interstitial mechanisms of impurity atom transfer are investigated, and the directions of preferential diffusion are determined. The temperature dependences of the diffusion coefficients are calculated taking into account the presence of the magnetic moment of the solution atoms, as well as the temperature dependence of the magnetization. The temperature dependences of the diffusion coefficients of nonmagnetic chromium and copper impurities in the bulk and along the $\Sigma 3(112)$ grain boundary are similar to the corresponding dependences for the self-diffusion of iron atoms. The dependences of the diffusion coefficients of nickel atoms are characterized by a stronger anisotropy of transfer along the grain boundary in comparison with the considered nonmagnetic impurities.

Keywords: BCC iron, DFT, diffusion coefficient, magnetization, Arrhenius law