

УДК 544.162
DOI: 10.7868/S25000640180406

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЧНОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ НА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В ЖЕЛЕЗЕ

© 2018 г. Ю.Ф. Мигаль¹, академик В.И. Колесников²

Аннотация. Построена модель большеугловой границы зерен в железе, обладающая двумерной периодичностью в пространстве. Она состоит из двух симметричных частей, в промежутке между которыми расположен одноатомный слой, содержащий атомы примесных и легирующих элементов. С помощью данной модели проведены квантово-химические расчеты энергии взаимодействия атомов на границах зерен. В качестве примесных элементов выбраны бор и сера. Смоделировано разрушение общей многоатомной системы, содержащей границу зерен, на две части, на одной из которых наряду с атомами железа располагаются примесные атомы, а вторая содержит только атомы железа. С помощью пакета ADF, основанного на приближении DFT, проведены расчеты энергии связи исходной системы и двух ее распавшихся частей. Эти данные были использованы для определения энергии, необходимой для распада системы, которая, в свою очередь, определяет прочность связи между зёрнами. Прочность связи существенно зависит от типа примесных атомов на границе зерен. В случае, когда на границе располагаются атомы бора, связь прочнее, чем в случае атомов серы, и сопоставима со связью, когда зёрна сшиваются атомами железа. Этот результат согласуется с известными экспериментальными данными и результатами расчетов, проведенных авторами ранее с использованием плоской модели границы. Предложенная модель позволяет учитывать релаксационные процессы в системе, обусловленные наличием примесных атомов на границе зерен. Показана существенная роль этих процессов при оценке прочности химической связи на границе.

Ключевые слова: большеугловые границы, межатомные взаимодействия, химическая связь, упрочняющие элементы.

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF STRENGTH OF INTERATOMIC BONDS ON HIGH-ANGLE GRAIN BOUNDARIES IN IRON

Yu.F. Migal¹, Academician RAS V.I. Kolesnikov²

Abstract. A model of a high-angle grain boundary in iron, which has a two-dimensional periodicity in space, is constructed. It consists of two symmetric parts, between which there is a monoatomic layer containing atoms of impurity and alloying elements. By using this model, quantum-chemical calculations of the interaction energy of atoms at the grain boundaries are carried out. Boron and sulfur are chosen as impurity elements. The destruction of a common polyatomic system containing a grain boundary is modeled into two parts, on one of which, along with iron atoms, impurity atoms are located, and the second contains only iron atoms. Using the ADF package based on the DFT approximation, we calculated the binding energy of the initial system and its two decaying parts. With the help of these data, the energy required for the disintegration of the system is determined, which, in turn, determines the strength of the bond between the grains. It is shown that the bond strength substantially depends on the type of impurity atoms at the grain boundary. In the case when boron atoms are located on the boundary, the bond is much stronger than in the case of sulfur atoms, and is comparable

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: ymikal@mail.ru

² Ростовский государственный университет путей сообщения (Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2

to the bond when the grains are linked together with iron atoms. This result is consistent with the known experimental data and the results of calculations carried out by the authors earlier using a plane boundary model. The proposed model allows one to take into account relaxation processes in the system, caused by the presence of impurity atoms at the grain boundary. The essential role of these processes in assessing the strength of the chemical bond at the boundary is shown.

Keywords: high-angle boundaries, atomic interactions, chemical bond, strengthening elements.

ВВЕДЕНИЕ

Границы зерен (ГЗ) в металлах существенно влияют на свойства металлов, в том числе на прочностные свойства поверхности металлов. При этом важную роль играет химический состав ГЗ. В железе и различных сталях в состав границ наряду с атомами железа входят атомы примесных и легирующих элементов. В зависимости от величины химической связи между этими атомами и поверхностью зерен некоторые из элементов могут упрочнять связь между зернами, а другие, наоборот, разупрочнять.

Известно, например, что введение бора в сталь упрочняет ее [1], а введение серы и фосфора разупрочняет [2]. Поскольку бор при малых концентрациях практически нерастворим в объеме зерен, а располагается на ГЗ, его способность к упрочнению стали может быть связана именно с высокой прочностью химической связи атомов бора с поверхностью границ.

Ввиду важности проблемы упрочнения металлов актуальным является теоретический анализ прочности химической связи между различными химическими элементами и поверхностью зерен в железе. Для проведения такого анализа необходимо иметь адекватную модель ГЗ, которая позволяла бы на нужном уровне воспроизводить свойства ГЗ.

В статье обсуждаются вопросы, связанные с выбором модели границы зерен в железе. Затем с помощью модели, в которой приближенно воспроизводится атомное строение большеугловой границы, проведены сравнительные расчеты для различных типов химических элементов, находящихся на ГЗ, – упрочняющего, разупрочняющего, а также непосредственно самого железа.

ВЫБОР МОДЕЛИ

Следует отметить, что ГЗ, как правило, представляют собой неупорядоченную многоатомную систему с огромным разнообразием форм [3]. Этот

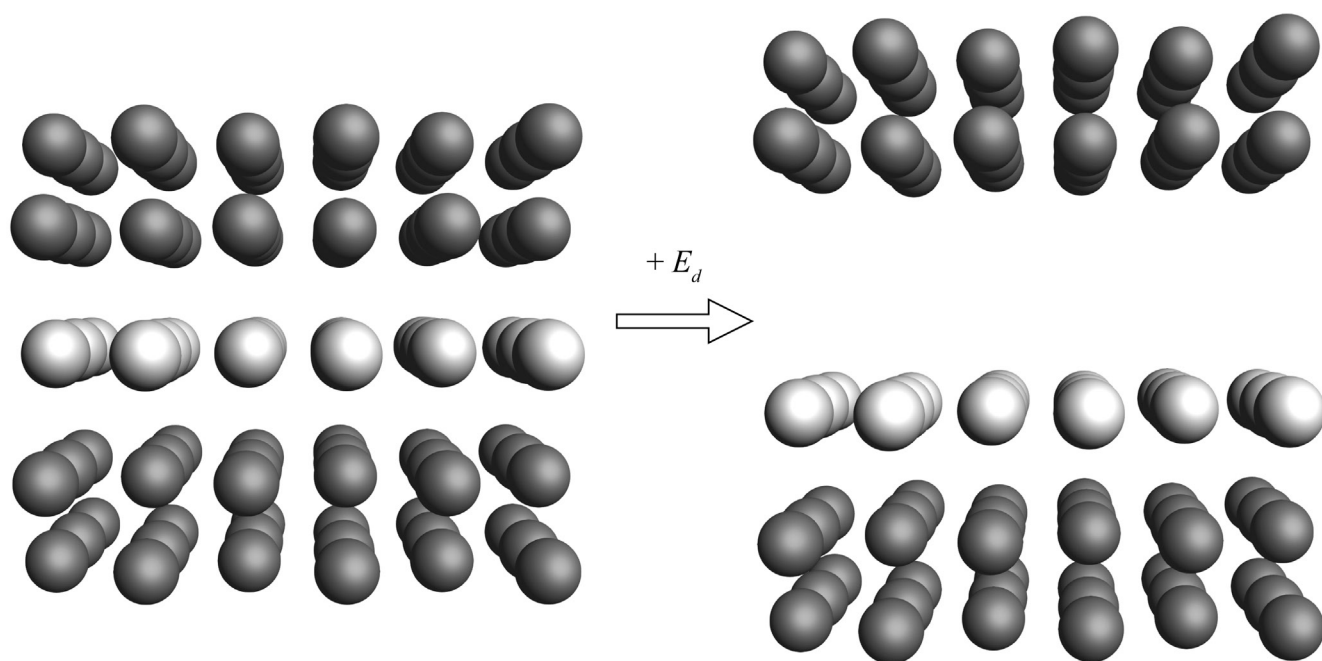


Рис. 1. Плоская модель границы зерен в железе с поверхностью [1 0 0] и распад границы на две части [9].

Fig. 1. Plane model of grain boundary in iron with surface [1 0 0] and disintegration of the boundary into two parts [9].

факт затрудняет получение общих оценок влияния различных элементов на прочность ГЗ. Тем не менее известны работы, в которых приведены полуэмпирические и теоретические оценки данной величины для отдельных элементов. К ним следует отнести работы М.П. Сиха с соавтором [4; 5], в которых исследовалась когезия различных элементов на границах зерен и для этого применялись эмпирические данные об энтальпии сублимации этих элементов на поверхности металлов. Более точные подходы, учитывающие атомную структуру границ зерен, были использованы, например, в статьях [6–8].

В работах нашей группы [9; 10] с помощью квантово-химических методов был проведен систематический анализ прочности химической связи для всех элементов из первого – шестого периодов таблицы элементов Менделеева, находящихся на границе зерен в железе. Он был основан на расчетах, выполненных в приближении DFT [11]. При

этом была использована «плоская» модель границы (рис. 1, левая часть). Она представляет собой систему параллельных атомных слоев. Центральный внутренний слой состоит из атомов примесных элементов, а наружные слои – из атомов железа. При механическом или тепловом воздействии система может распадаться на две подсистемы (рис. 1, правая часть).

Расчеты энергии всей системы и ее частей проведены с использованием двух принципиально разных подходов. В одном из них система рассматривалась в виде многоатомного кластера, в другой – в виде бесконечной многослойной пластины, изображенной на рисунке 1. Основной рассчитываемой величиной была энергия, необходимая для распада системы на две части:

$$\Delta E = |E_0 - E_1 - E_2|,$$

где E_0 – энергия связи всей системы, E_1 и E_2 – энергии распавшихся частей.

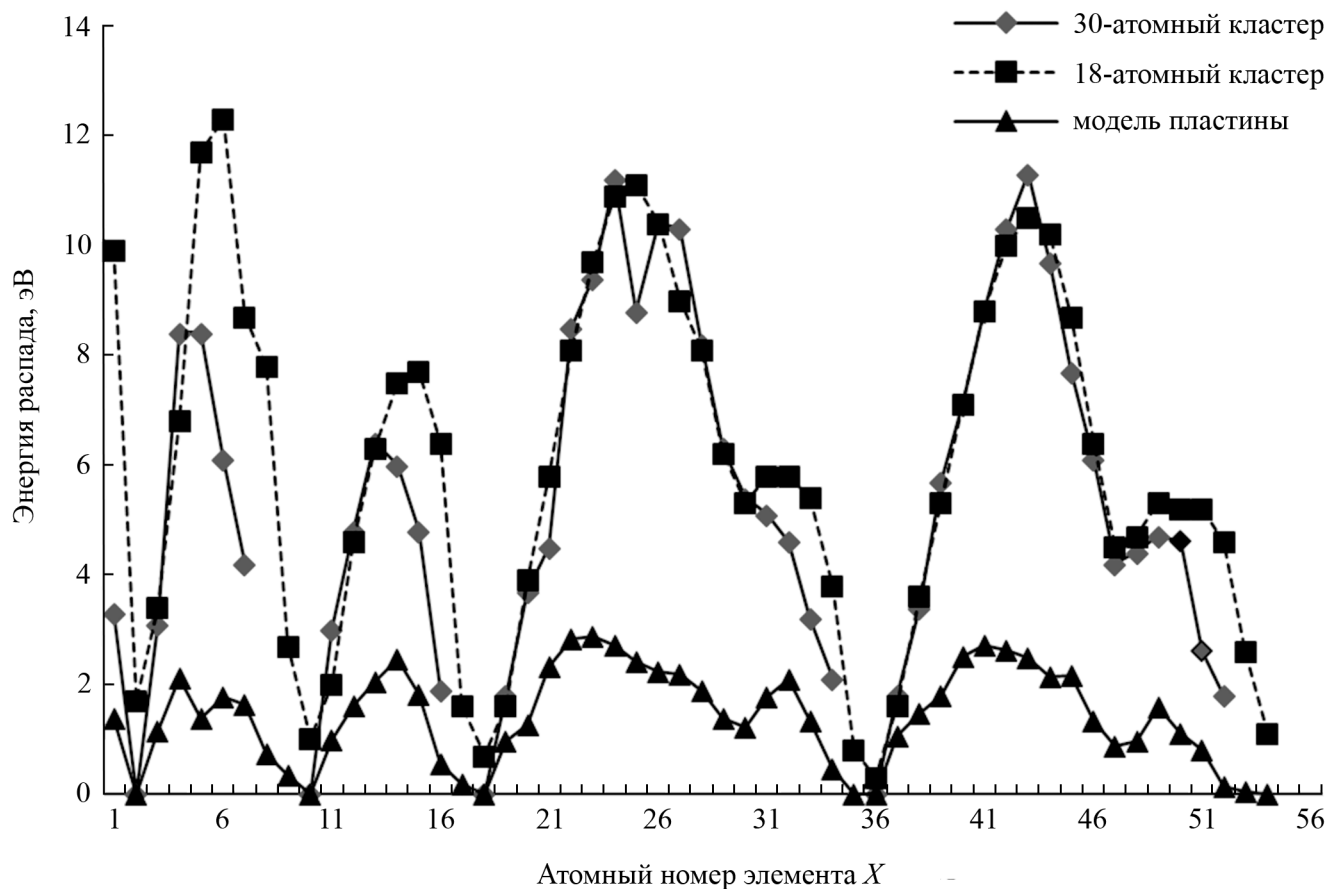


Рис. 2. Зависимость энергии распада E_d от атомного номера элемента X для кластерной модели и двух моделей пластины [9]. Для моделей пластины энергия приведена в расчете на одну ячейку.

Fig. 2. Dependence of the disintegration energy E_d on the atomic number of the element X for the cluster model and two slab models [9]. For slab models, the energy is calculated per cell.

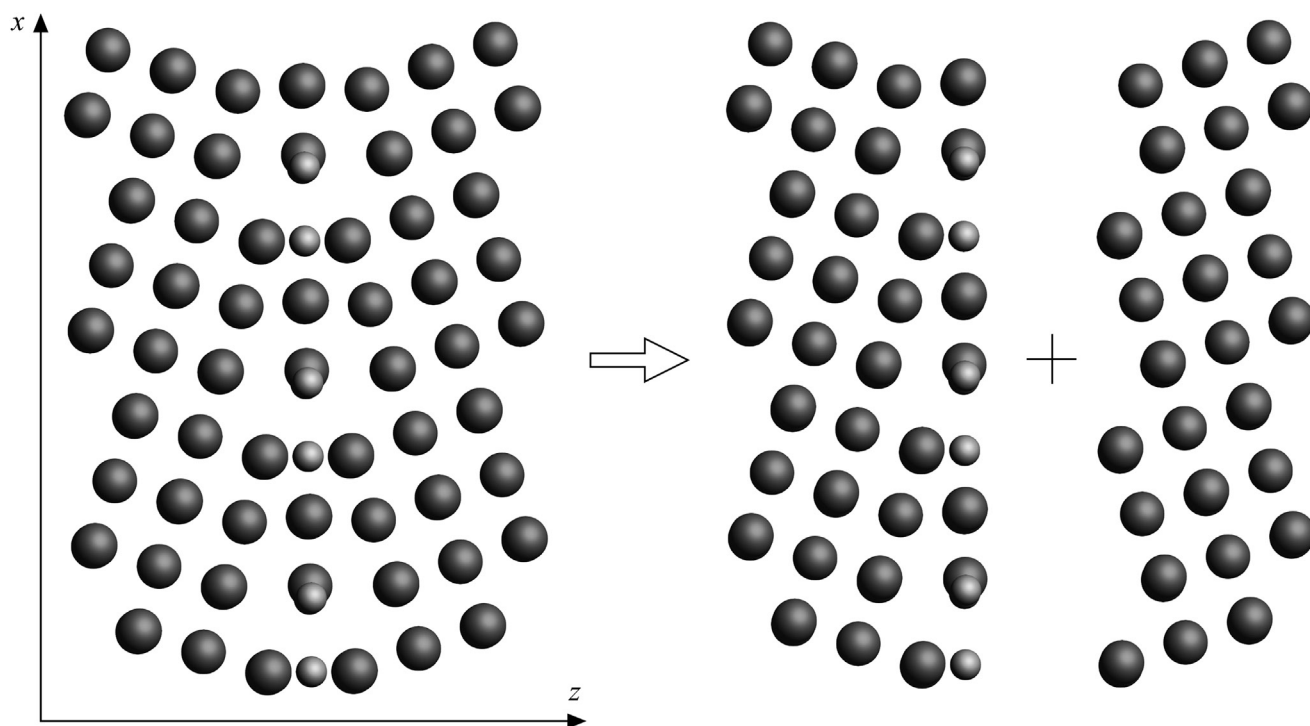


Рис. 3. Модель большеугловой границы в железе, содержащей атомы бора: *a* – исходная симметризованная конфигурация; *б* – распад границы на две части.

Fig. 3. Model of a high-angle boundary in iron including boron atoms: *a* – initial symmetrized configuration; *b* – the disintegration of the boundary into two parts.

Расчеты с использованием обоих подходов, как и ожидалось, продемонстрировали периодическую зависимость энергии распада от номера элемента в таблице Менделеева (рис. 2). (Этот факт в действительности был одним из способов тестирования результатов расчетов.)

Основным итогом проведенных расчетов явился некоторый теоретический вывод о том, какие элементы относятся к группе упрочняющих элементов, а какие к группе разупрочняющих. К упрочняющим естественно отнести те элементы, присутствие которых на ГЗ приводит к сильной связи зерен между собой, а к разупрочняющим – элементы, слабо связанные с поверхностью зерен. В первую группу попадают элементы, энергия связи которых сопоставима с энергией связи в случае, когда между зернами располагаются атомы Fe. Если эти элементы к тому же обладают малой растворимостью в объеме зерен железа и по этой причине могут длительно оставаться на поверхности зерен, то они являются перспективными для упрочнения поверхностных слоев железа. К таким элементам относятся B, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta. В группу разупрочняющих элементов попадают S, P, щелочные элементы и др., энергия связи которых существенно меньше, чем энергия связи атомов Fe с поверхностью зерен.

Следует отметить, что использованная нами плоская модель содержит значительные упрощения, поскольку в действительности границы зерен не являются моноатомными слоями, параллельными плоскостям кристаллической решетки, а представляют собой сложную комбинацию атомов металла, разделенных атомами примесных или легирующих элементов. Тем не менее подобная модель воспроизводит чередование атомов разных типов при переходе через границу зерна, а также наличие у этих атомов свойств, отличающихся от свойств атомов исходного металла.

Основное достоинство модели в виде бесконечной многослойной пластины состоит в том, что она позволяет существенно упростить расчеты благодаря использованию периодических граничных условий. Такой подход дает возможность резко уменьшить объем и время вычислений. Кроме того, как показано в работах [9; 10], результаты вычислений с помощью такой модели согласуются с известной экспериментальной информацией о влиянии атомов примесных и легирующих элементов на прочностные свойства железа.

Для усовершенствования модели, с целью сделать ее более реалистичной, попытаемся симитировать какой-либо из известных типов границы.

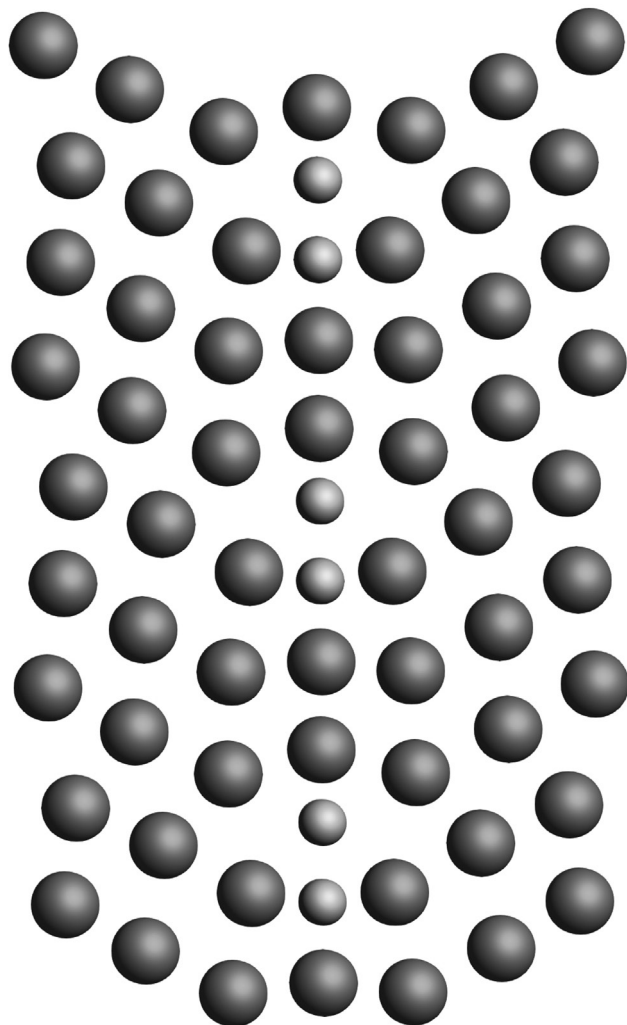


Рис. 4. Модель границы в железе, содержащей атомы бора (релаксированное состояние). Расположение атомов изменилось по сравнению с симметризованной конфигурацией (рис. 3, левая часть).

Fig. 4. The model of the boundary in iron containing boron atoms. Atomic coordinates correspond to the relaxed state of the system. The arrangement of atoms has changed in comparison with the symmetrized configuration (Fig. 3, left).

Одним из распространенных типов является большеугольная граница, которая представляет собой совокупность точек касания атомных плоскостей с двумя разными ориентациями в пространстве, а угол между плоскостями превышает 20° [3]. В пустотах, возникающих при таком касании, располагаются примесные или легирующие атомы. Будем рассматривать вариант, в котором угол между двумя касающимися плоскостями с индексами Миллера $[1\ 0\ 0]$ равен 43° . В качестве легирующего элемента вначале будем рассматривать бор. Поскольку размер атомов бора заметно меньше размера атомов железа, то при построении исходной атомной конфигурации атомы бора легко разместить в пустотах на ГЗ.

В левой части рисунка 3 представлена схема расположения атомов Fe и B в модельной системе на старте вычислений. Данная структура представляет собой ячейку, которая периодически повторяется в плоскости вдоль двух взаимно перпендикулярных осей x и y . На этом рисунке изображены 3 ячейки, состыкованные вдоль оси x . Геометрические параметры ячейки: $a_x = 6,425$ а.е., $a_y = 2,87$ а.е. Общее количество атомов в ячейке равно 22, из них 20 атомов Fe и 2 атома B. Границей двух зерен в данной проекции является вертикальная линия посередине рисунка, вдоль которой расположены чередующиеся атомы Fe и B. В правой части рисунка в символической форме показана система после распада, происходящего по границе зерен.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На старте вычислений задавался симметризованный вариант системы, совершающей распад. Имеется в виду конфигурация со строго повторяющимися типичными для кристаллического железа расстояниями между атомами в объеме зерна. Использование этой конфигурации упрощает ввод исходных числовых данных, но в случае ГЗ она невыгодна с энергетической точки зрения. При учете взаимодействия между атомами эта конфигурация деформируется так, чтобы обеспечить минимальное значение энергии системы. Поиск конфигурации, соответствующей такому условию (процедура самосогласования), протекает достаточно долго. Это обусловлено тем, что система обладает большим числом степеней свободы (порядка $3N$, где N – число атомов в ячейке).

В качестве примесных и легирующих элементов наряду с бором рассматривались сера и железо. В последнем случае атомы Fe так же, как и атомы B и S, размещались в пустотах на модельной большеугольной границе. Модельная система в нашем случае бесконечна и периодична в направлении осей x и y , но конечна в направлении оси z . Размеры ячеек в направлениях x и y задаются предварительно, с учетом известных данных о параметрах ячеек в железе, и остаются фиксированными в процессе вычислений.

Ширина системы в направлении оси z варьируется, она определяется условием минимальности энергии. Поскольку в этом направлении отсутствует повторяемость в атомном строении, возникает

Таблица 1. Энергия (эВ) исходной системы и ее частей (в расчете на ячейку)**Table 1.** Energy (calculated per cell) of initial systems and their parts after disintegration, in eV

Состав ГЗ Composition of grain boundaries	Приближение Basis	E_0	E_1	E_2	ΔE
Fe + B	TZ2P	-208,48	-118,95	-82,47	7,06
Fe + Fe	TZ2P	-210,77	-122,26	-82,47	6,04
Fe + S	TZ2P	-202,22	-117,30	-82,47	2,45
Fe + B	SZ	-137,42	-81,86	-49,64	5,92
Fe + Fe	SZ	-128,82	-75,79	-49,64	3,39
Fe + S	SZ	-122,04	-72,32	-49,64	0,08

задача выбора начальной ширины модели. В нашем случае мы ограничились конфигурацией, в которой по обе стороны от границы рассматривались только по три атомных слоя. Увеличение этого количества приводит к резкому возрастанию времени расчета.

Расчеты энергии связи всей системы, ее отдельных частей и энергии распада проводились с помощью пакета ADF-BAND [12]. Базисными наборами при построения волновых функций электронов были выбраны наборы SZ и TZ2P. Вначале проводили расчеты с более простым базисом SZ, позволяющим предварительно оптимизировать систему за относительно короткое время, а затем более точные и продолжительные расчеты выполняли с базисом TZ2P.

После проведения самосогласования ячейка заметным образом деформируется. По сути в направлении оси z происходит стягивание системы под действием внутренних сил. Пример деформированной системы, полученной в расчетах, приведен на рисунке 4. Расчеты показывают, что ширина в этом направлении уменьшается до некоторого предельного значения.

Очевидно, эффект перестройки системы нельзя игнорировать при анализе структуры границ. Важно, что наличие вакансии или атомов замещения в структуре ГЗ приводит к заметной перестройке (релаксации) той части зерна, которая прилегает к границе, и любой анализ такой структуры должен учитывать подобные изменения.

Результаты вычислений приведены в таблицах 1 и 2. Здесь содержатся данные, относящиеся к релаксированным и нерелаксированным (симметризованным) структурам, а также результаты расчетов для случаев, когда атомы бора заменены атомами железа или серы. Полученная информация позволяет убедиться, что энергия распада системы существенно зависит от типа атомов на ГЗ. Видно, что энергия распада больше в случае атомов бора и железа. В этом случае значения энергии связи велики, что обеспечивает прочную связь между зернами. В случае серы связь между зернами существенно меньше. Этот факт подтверждает выводы, полученные ранее при использовании плоской модели [9; 10].

В таблице 2 для сравнения приведены результаты расчетов для симметризованных и релаксированных систем на примере системы Fe + B. Из этих данных следует, что учет релаксации существенно влияет на значения как энергии самих рассмотренных систем, так и энергии распада.

ВЫВОДЫ

Тот факт, что результаты, полученные в данной работе с помощью модели большеугловой границы, согласуются с результатами, полученными ранее с использованием плоской модели, дает основания считать, что основным фактором, определяющим прочность химической связи на

Таблица 2. Сравнение энергии (эВ) исходных (симметризованных) и конечных (релаксированных) состояний системы Fe + B**Table 2.** Comparison of energy (in eV) of initial (symmetrized) and final (relaxed) states of the Fe + B system

Приближение / Basis	E_0	E_1	E_2	ΔE
TZ2P (релаксированное) / TZ2P (relaxed)	-208,48	-118,95	-82,47	7,06
TZ2P (симметризованное) / TZ2P (symmetrized)	-196,25	-109,43	-78,73	8,09
SZ (релаксированное) / SZ (relaxed)	-137,42	-81,86	-49,64	5,92
SZ (симметризованное) / SZ (symmetrized)	-126,72	-79,06	-47,71	-0,05

границах зерен, являются парные взаимодействия между атомами примесных и легирующих элементов и атомами основного металла на поверхности зерен.

Различные конфигурации взаимодействующих на ГЗ атомов влияют на конкретные значения прочности связи, но, по-видимому, не изменяют существенно тип взаимодействия. Благодаря этому элементы, присутствующие на границах зерен

в железе, можно разделить на упрочняющие, разупрочняющие и не влияющие существенно на прочность границ.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-16-08-00724-а) и в рамках реализации государственного задания Южного научного центра РАН, номер госрегистрации ААА-А-16-116012610052-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. DeGarmo E.P., Black J.T., Kohser R.A. 2007. *Materials and Processes in Manufacturing, tenth ed.* New York, Wiley: 1033 p.
2. Grabke H.J. 1999. Grain boundary segregation of impurities in iron and steels and effects on steel properties. In: *Impurities in Engineering Materials. Impact, Reliability, and Control.* New York, Marcel Dekker, Inc.: 143–155.
3. Gottstein G. 2004. *Physical Foundations of Materials Science.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 510 p.
4. Seah M.P. 1980. Adsorption-induced interface decohesion. *Acta Metallurgica.* 28(7): 955–962. doi: 10.1016/0001-6160(80)90112-1
5. Briggs D., Seah M.P. 1990. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.* Chichester, John Wiley & Sons Ltd: 657 p.
6. Gesari S., Irigoyen B., Juan A. 2006. Segregation of H, C and B to $\Sigma = 5$ (0 1 3) α -Fe grain boundary: A theoretical study. *Applied Surface Science.* 253(4): 1939–1945. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.03.040
7. Jin H., Elfimov I., Miltzer M. 2018. First-principles simulations of binding energies of alloying elements to the ferrite-austenite interface in iron. *Journal of Applied Physics.* 123(8): 085303. doi: 10.1063/1.5020166
8. Kulkova S., Bakulin A., Kulkov S. 2017. Influence of Impurities on Grain Boundaries Cohesion in B2-TiMe. *Solid State Phenomena.* 258: 110–113. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.258.110
9. Migal Yu.F., Kolesnikov V.I., Kolesnikov I.V. 2016. Impurity and alloying elements on grain surface in iron: Periodic dependence of binding energy on atomic number and influence on wear resistance. *Computational Materials Science.* 111: 503–512. doi: 10.1016/j.commatsci.2015.10.003
10. Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Колесников И.В., Новиков Е.С. 2015. Совместимость химических элементов на границах зерен в стали. *Доклады Академии наук.* 464(1): 51–55. doi: 10.7868/S0869565215250143
Kolesnikov V.I., Migal' Yu.F., Kolesnikov I.V., Novikov E.S. 2015. Compatibility of Chemical Elements at Grain Boundaries in Steel. *Doklady Physical Chemistry.* 464(1): 194–197. doi: 10.1134/S001250161509002X
11. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. 1996. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* 100(31): 12974–12980. doi: 10.1021/jp960669l
12. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C.F., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. 2001. Chemistry with ADF. *J. Comp. Chem.* 22(9): 931–967. doi: 10.1002/jcc.1056

Поступила 22.10.2018