УДК 621.89.017
DOI: 10.23885/2500-0640-2017-3-4-32-36

МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БОРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В ЖЕЛЕЗЕ

© 2017 г. Ю.Ф. Мигаль¹, академик В.И. Колесников²

Аннотация. С помощью модели двупериодической пластины проведены квантово-химические исследования взаимодействия атомов железа, бора и элементов третьего периода на границах зерен в железе. Модельная пластина представляет собой структуру, которая периодически повторяется в двух горизонтальных направлениях и имеет конечный размер в вертикальном направлении. Основное удобство данной модели состоит в том, что она позволяет существенно упростить анализ системы благодаря использованию периодических граничных условий. Каждая из ячеек пластины состоит из семи слоев. Два верхних и два нижних слоя содержат только атомы железа. Средние слои имитируют границу зерна и содержат атомы бора и некоторого выбранного элемента из третьего периода. Граница зерен выбрана в плоскости, соответствующей индексу Миллера (100). При силовом воздействии система распадается на две части – блок из трех верхних слоев и блок из четырех нижних слоев. Такой вариант распада наиболее вероятен. Наряду с этим проводились расчеты и других вариантов распада. Основной рассчитываемой величиной являлась энергия связи всей системы и ее распадавшихся частей. При вычислениях использован пакет программ ADF, основанный на приближении DFT. Наличие в системе элементов третьего периода может существенно влиять на прочность границ, содержащих бор. Наиболее заметно это изменение в случае натрия, серы, хлора и аргона. Наличие алюминия и кремния сказывается в меньшей степени. Полученные результаты не противоречат известной из экспериментальных работ информации о влиянии элементов третьего периода на механические свойства сталей.

Ключевые слова: бор, элементы третьего периода, границы зерен, межатомные взаимодействия.

ATOMIC INTERACTIONS OF BORON WITH ELEMENTS OF THIRD PERIOD ON GRAIN BOUNDARIES IN IRON

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

Abstract. By using a two-periodic slab model, quantum-chemical studies of the interaction of iron, boron and third period elements on the grain boundaries in iron were carried out. The model slab is a structure that periodically reoccurs in two horizontal directions and has a finite size in the vertical direction. The main advantage of this model is that it allows us to simplify significantly the analysis of the system due to the use of periodic boundary conditions. Each of the slab cells consists of seven layers. Two upper and two lower layers contain only iron atoms. The middle layers imitate the grain boundary and contain atoms of boron and some selected element from the third period. The grain boundary is chosen at the plane corresponding to the Miller index (100). Under a force action, the system disintegrates into two parts, namely a block of three upper layers and a block of four lower layers. This variant of disintegration is most probable. The calculations were also carried out for other variants of the disintegration. The main calculated quantity was the binding energy of the entire system and its decaying parts. Within calculations we employed the ADF software package based on the DFT approximation. It is shown that availability of elements of the third period in the system can significantly influence the strength of the boundaries containing boron. It is most notable in case of sodium, sulfur, chlorine and argon. Availability of aluminum and silicon affects to a lesser extent. The obtained results do not contradict the information known from experimental works on the effect of the third period elements on mechanical properties of steels.

Keywords: boron, elements of the third period, grain boundaries, atomic interactions.

¹ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: ymigal@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

ВВЕДЕНИЕ

Межатомные взаимодействия на поверхностях раздела в твердых телах определяют многие важные свойства этих тел, в том числе прочность, хрупкость, изнашиваемость поверхности и т.д. В предыдущих работах нашей группы [1–3] были проведены исследования межатомных взаимодействий на границах зерен железа. Были получены оценки энергии связи атомов примесных и легирующих элементов с границами зерен. При этом использовались методы квантовой химии и две принципиально отличающиеся друг от друга модели – кластерная модель и модель двупериодической пластины. С их помощью была рассмотрена область в металле, включающая атомы двух соседних зерен и слой примесных атомов между ними. Проводились расчеты полной энергии связи системы и энергии E_d , необходимой для ее распада. Получена зависимость величины E_d от порядкового номера примесного элемента X . Характерно, что эта зависимость является периодической, и данный факт, очевидно, согласуется с Периодическим законом Менделеева.

Кроме того, детали зависимости $E_d(X)$ согласуются с известными экспериментальными данными. В соответствии с результатами расчетов некоторые примесные элементы имеют сравнительно большую энергию связи с границами зерен в железе (бор, переходные элементы, молибден и др.) и могут дополнительно «сшивать» зерна между собой, увеличивая прочность металла. В частности, показано, что известное металловедам явление улучшения механических характеристик стали при введении в ее состав небольших количеств бора в значительной степени обусловлено тем, что энергия химической связи бора с поверхностью зерен в железе довольно велика. Она сравнима с энергией связи Fe–Fe. Благодаря этому факту бор, растворимость которого в объеме зерен ничтожно мала, заполняет границы между зернами, вытесняя оттуда такие элементы, как сера и фосфор. Последние, как известно, ухудшают прочностные характеристики железа, и их вытеснение бором способствует улучшению механических свойств железа.

В проведенных исследованиях было рассмотрено взаимодействие на границах зерен только двух элементов – железа и элемента X с выбранным номером из таблицы Менделеева. Такая ситуация представляет научный интерес, но в действительности встречается редко. Как правило, в реальных

металлах имеется одновременно несколько разных типов примесей и легирующих элементов, и важно рассмотреть, как наличие этих дополнительных элементов влияет на парные взаимодействия Fe– X , рассмотренные ранее. В соответствии с этим целью данной работы является изучение межатомных взаимодействий в системе Fe–В при наличии атомов элементов третьего периода, от натрия до аргона.

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований была использована модель, изображенная на рисунке 1. Она представляет собой бесконечную структуру, которая периодически повторяется в двух горизонтальных направлениях с периодами $a_x = a_y = 5,74$ а.е. и имеет конечный размер в вертикальном направлении. На рисунке изображены три ячейки этой структуры. Каждая из ячеек состоит из семи слоев, из которых два верхних и два нижних – это моноатомные слои железа. Средние слои имитируют границу зерна и содержат атомы бора и некоторого выбранного элемента из третьего периода. Общее число этих атомов в ячейке равно четырем, из них два атома бора и два атома элемента третьего периода. Взаимное расположение атомов в ячейке подобно расположению атомов в объемно-центрированной решетке железа. Граница зерен выбрана в плоскости, соответствующей индексу Миллера (100).

Следует отметить, что подобная модель является упрощенной, поскольку в действительности границы зерен не являются моноатомными слоями, параллельными плоскостям кристаллической решетки, а представляют собой сложную комбинацию атомов металла, разделенных атомами примесных элементов. Тем не менее рассматриваемая нами модель воспроизводит (хотя и упрощенно) чередование атомов разных типов при переходе через границу зерна, а также появление у части атомов свойств, отличающихся от свойств атомов железа. Основное удобство данной модели 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 [1–3], результаты вычислений с помощью такой модели согласуются с известной экспериментальной информацией о влиянии примесных и легирующих атомов на прочностные свойства железа.

Рис. 1. Многоатомная система, состоящая из семи атомных слоев: *a* – в среднем (четвертом) слое расположены атомы бора, изображенные кружками малого диаметра, два верхних и два нижних слоя состоят из атомов железа, а в третьем и пятом слоях чередуются атомы железа и атомы элемента третьего периода (в данном случае магния); *b* – то же, только с взаимной перестановкой атомов бора и магния. На рисунке изображены три ячейки периодической структуры.

Fig. 1. A polyatomic system consisting seven atomic layers: *a* – boron atoms are represented by small circles in the middle (fourth) layer; two upper and two lower layers consist of iron atoms; iron atoms and atoms of the third period element (magnesium in this case) alternate in the third and fifth layers; *b* – the same, but only with mutual permutation of boron and magnesium atoms. The figure shows three cells of the periodic structure.

В данной статье в рамках выбранной модели рассмотрены ситуации, в которых либо бор размещается на границе между зернами, а атомы элемента третьего периода находятся в ближайших соседних слоях (рис. 1*a*), либо, наоборот, на границе между зернами размещаются атомы элемента третьего периода, а бор располагается в ближайших соседних слоях (рис. 1*b*).

Основной рассчитываемой величиной, как и ранее, была энергия связи (в расчете на ячейку) всей системы и двух подсистем, на которые система может распадаться при силовом воздействии. Расчеты проводили с помощью пакета программ ADF [4], основанного на приближении DFT [5]. Энергию вычисляли в приближении LDA, использовали базисный набор функций TZ2P с «замороженными» остовами орбиталями (опция «Small») [4].

Рассмотрен следующий вариант распада (он изображен на рисунке 2): семислойная система распадается на две части – блок из трех верхних слоев и блок из четырех нижних слоев.

Энергия, необходимая для распада системы, вычислялась по формуле:

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

где E_0 – энергия связи всей системы, E_1 – энергия блока из трех верхних слоев, E_2 – энергия блока из четырех нижних слоев системы.

При таком распаде вновь образующиеся поверхности, как правило, являются плоскими (если не учитывать дискретность атомной структуры). Наряду с таким вариантом рассматривались и менее симметричные варианты распада, когда часть атомов с поверхности одного блока переходит на

Рис. 2. Распад системы на две части.

Fig. 2. Disintegration of the system into two parts.

поверхность другого и эти поверхности становятся рельефными. В некоторых случаях подобный распад может быть энергетически более выгодным. Поэтому в ходе вычислений проводилась проверка, какому из вариантов соответствует минимальная энергия распада.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены для всех элементов третьего периода. Результаты вычислений энергии связи и энергии распада исследованных систем представлены в таблицах 1, 2, 3. Элементный состав систем указан в виде $\text{Fe} + \text{B} + \text{B}$ или $\text{Fe} + \text{B} + \text{X}$, где $\text{X} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}, \text{Ar}$. Рассмотрено положение атомов B и X как в центре (в среднем слое), так и в ближайших соседних слоях. В том случае, когда в центре (в четвертом слое) располагаются атомы бора, атомы элементов третьего периода находятся в третьем и пятом слоях. Наоборот, в случае, когда атомы элементов третьего периода размещались в четвертом слое, их позиции в соседних слоях замещались атомами бора.

В таблицах не приведены результаты для случаев, когда система неустойчива и распадается самопроизвольно ($\Delta E < 0$). Это происходит, когда: 1) атомы Na находятся не в среднем слое, а вблизи него; 2) атомы Ar располагаются в любой позиции, как в среднем слое, так и вблизи него. Особым оказался также случай, когда атомы Cl находятся в среднем слое. При этом $\Delta E = 0$, и этот факт означает, что любое внешнее воздействие разрушает такую систему.

Поскольку зависимость основной вычисляемой величины ΔE от атомного номера (или от заряда ядра Z) элементов третьей группы имеет нерегулярный характер, проведено исследование того, как промежуточные вычисляемые величины E_0 , E_1 , E_2 зависят от величины Z . Результаты проведенных вычислений показывают, что зависимости E_0 , E_1 , E_2

Таблица 1. Энергия связи и энергия распада систем, содержащих только атомы Fe и B

Table 1. The binding energy and the disintegration energy of systems containing only Fe and B atoms

Энергия связи, эВ Binding energy, eV	$\text{Fe} + \text{B} + \text{Fe}$	$\text{Fe} + \text{B} + \text{B}$
E_0	-194,3	-190,1
E_1	-108,2	-120,0
E_2	-80,2	-64,3
ΔE	5,9	5,7

от Z имеют регулярный характер, а нерегулярность зависимости ΔE от Z объясняется тем, что малая величина ΔE является разностью сравнительно больших величин E_i ($i = 0, 1, 2$). Учитывая, кроме того, что точность значений энергий, определяемых с помощью приближения DFT, порядка десятых долей эВ, нерегулярность ΔE можно также связать с погрешностью DFT-подхода.

Выше упоминалась возможность распада системы с образованием неплоской поверхности у частей системы. Как показали расчеты, реально такой вариант может возникнуть в системе, содержащей в качестве элемента X атомы бора. Как уже отмечалось, взаимодействие бора с атомами железа сравнительно велико. Благодаря этому при распаде системы часть атомов железа из верхнего блока, примыкающая к слою атомов бора (рис. 2), может перейти на нижний блок. Энергия распада в этом случае близка к энергии распада без такого перехода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя полученные результаты, видим, что появление в системе из атомов железа и бора дополнительных атомов, принадлежащих элементам третьего периода, может существенно изменить энергию распада системы. Наиболее заметно это изменение в случае атомов серы и хлора. Этот вы-

Таблица 2. Энергия связи и энергия распада систем, содержащих атомы Na , Mg , Al , Si

Table 2. The binding energy and the disintegration energy of systems containing atoms of Na , Mg , Al , Si

Энергия связи, эВ / Binding energy, eV	$\text{Fe} + \text{B} + \text{Na}$, Na в центре / $\text{Fe} + \text{B} + \text{Na}$, Na at the centre	$\text{Fe} + \text{B} + \text{Mg}$		$\text{Fe} + \text{B} + \text{Al}$		$\text{Fe} + \text{B} + \text{Si}$	
		B в центре / B at the centre	Mg в центре / Mg at the centre	B в центре / B at the centre	Al в центре / Al at the centre	B в центре / B at the centre	Si в центре / Si at the centre
E_0	-164,5	-164,7	-166,6	-176,5	-177,7	-182,8	-183,8
E_1	-83,3	-94,2	-83,6	-97,8	-93,1	-99,3	-100,0
E_2	-78,8	-70,2	-78,8	-74,3	-78,8	-77,5	-78,8
ΔE	2,4	0,4	4,2	4,3	5,8	6,0	5,1

Таблица 3. Энергия связи и энергия распада систем, содержащих атомы P, S, Cl
Table 3. The binding energy and the disintegration energy of systems containing atoms of P, S, Cl

Энергия связи, эВ / Binding energy, eV	Fe + B + P		Fe + B + S		Fe + B + Cl	
	В в центре / B at the centre	Р в центре / P at the centre	В в центре / B at the centre	С в центре / S at the centre	В в центре / B at the centre	Cl в центре / Cl at the centre
E_0	-182,7	-182,6	-174,7	-176,3	-161,8	-165,9
E_1	-98,3	-101,2	-97,4	-97,5	-88,3	-87,1
E_2	-78,8	-78,8	-76,8	-78,8	-70,1	-78,8
ΔE	5,6	2,6	0,5	0,0	3,5	0,0

вод относится и к системе с бором в среднем слое, и к системе, в которой бор чередуется с железом в третьем и пятом слоях. Наличие атомов алюминия и кремния не столь значительно сказывается на энергии связи системы. Также слабо влияет на прочность системы появление в ней дополнительных атомов бора (табл. 1).

Полученные нами результаты не противоречат известной из экспериментальных работ информации о влиянии элементов третьего периода на механические свойства сталей. В частности, хорошо известно, что инертные газы, в том числе аргон, в силу их химической инертности не могут вступать в соединения с железом. Отсюда следует, что введение аргона в состав стали должно способствовать ее разрушению, что и показано в данной статье. Другим подтверждением наших результатов является тот факт, что среди различных марок стали отсутствуют марки, содержащие натрий и хлор. Это кос-

венно подтверждает полученный нами в расчетах результат об отрицательном влиянии этих элементов на прочность границ зерен в стали. В дальнейшем планируется провести более подробный анализ известных из литературы экспериментальных данных о влиянии элементов третьего периода на механические и трибологические свойства борированных сталей с тем, чтобы установить степень соответствия наших результатов этим данным.

В заключение отметим, что в статье рассмотрен случай высокой концентрации атомов примесных и легирующих элементов в поверхностном слое железа, ближайшем к границе зерна. Можно ожидать, что при низких концентрациях этих элементов их влияние на энергию связи системы будет менее существенным.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант №16-08-00724-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Мижирицкая С.Н., Доронькин В.Н. 2008. Квантово-химическое исследование влияния зернограницной сегрегации на износостойкость стали. *Трение и износ*. 29(2): 134–143.
2. 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
3. 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
4. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., 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
5. 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
1. Kolesnikov V.I., Migal Yu.F., Mizhiritskaya S.N., Doron'kin V.N. 2008. Quantum-chemical investigation of the effect of grain-boundary segregation on wear resistance of steel. *Journal of Friction and Wear*. 29(2): 99–107. doi: 10.3103/S1068366608020049
2. 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
3. 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
4. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., 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
5. 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

Поступила 11.10.2017