

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ (В, Н) НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ КОГЕЗИЮ В
ЖЕЛЕЗЕ С СИММЕТРИЧНОЙ ГРАНИЦЕЙ НАКЛОНА $\Sigma 5(310)$**

Т.И. Спиридонова¹, А.В. Бакулин^{2,3}, С.Е. Кулькова^{2,3}

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tistpu@mail.ru

**INFLUENCE OF INTERSTITIAL IMPURITIES (B, N) ON GRAIN BOUNDARY COHESION IN
IRON WITH A SYMMETRIC GRAIN BOUNDARY $\Sigma 5(310)$**

T.I. Spiridonova¹, A.V. Bakulin^{2,3}, S.E. Kulkova^{2,3}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

¹ Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

² Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskyy str., 2/4, 634055

³ Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tistpu@mail.ru

***Abstract.** Influence of the hydrogen and boron segregation on the grain boundary cohesion in iron with a symmetric grain boundary $\Sigma 5(310)$ was investigated by the projector augmented-wave method within the density functional theory. The binding energies for H and B at the grain boundary and on the free surface were calculated. It was found that hydrogen prefers to be bonded on the Fe surface while the highest binding energy of boron was found at the grain boundary. It was shown that hydrogen leads to deteriorate cohesive properties of Fe whereas boron results to improvement grain boundary cohesion.*

Железо в сочетании с углеродом является одним из основных компонентов сталей и чугунов, применяется в качестве анода в железо-никелевых и железо-воздушных аккумуляторах, а также входит в состав многих других сплавов, применяемых в электротехнике для магнитопроводов трансформаторов и электродвигателей. Легкие примеси, такие как Н, В и другие, могут проникать в материал из окружающей среды и существенно влиять на их эксплуатационные характеристики. Для понимания поведения различных примесей в материалах необходимо учитывать их реальную поликристаллическую структуру. Одним из важнейших элементов в таких материалах являются границы зерен (GB), объемная доля которых может быть достаточно велика. В поликристаллических материалах примеси могут накапливаться на границах зерен и приводить к разрушению материала. Зернограничная диффузия контролирует кинетику многих микроструктурных изменений, фазовых превращений и других

процессов [1]. Симметричные границы наклона интенсивно изучались в литературе, однако лишь в немногих работах электронные свойства подобных материалов изучаются при помощи методов теории функционала электронной плотности [2-5]. Еще меньшее число работ [3-6] посвящено изучению влияния сегрегации примесей на сорбционные и механические свойства материалов. Известно, сегрегированные примеси могут как уменьшать, так и повышать химическую связь на границах зерен. Целью данной работы являлось исследование влияния примесей внедрения (В, Н) на зернограничную когезию в железе с симметричной границей наклона $\Sigma 5(310)$.

Атомная и электронная структура симметричных границ наклона Fe $\Sigma 5(310)$ и свободной поверхности (FS) Fe(310) использовался метод проекционных присоединенных волн (PAW) [7] в рамках программного кода VASP [8] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA-PBE) [9]. Расчетная ячейка содержала 40 атомов и две невзаимодействующие симметричные границы наклона $\Sigma 5(310)$. Поверхность Fe(310) моделировалась 10-слойными пленками, разделенными вакуумом. Энергия обрезания плоских волн составляла 350 эВ. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя итерациями не превышала 0,01 мэВ. Атомные позиции релаксировались до достижения сил на атомах $\sim 0,01$ эВ/Å. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке $4 \times 9 \times 2$ для границ наклона и $4 \times 9 \times 1$ для поверхности.

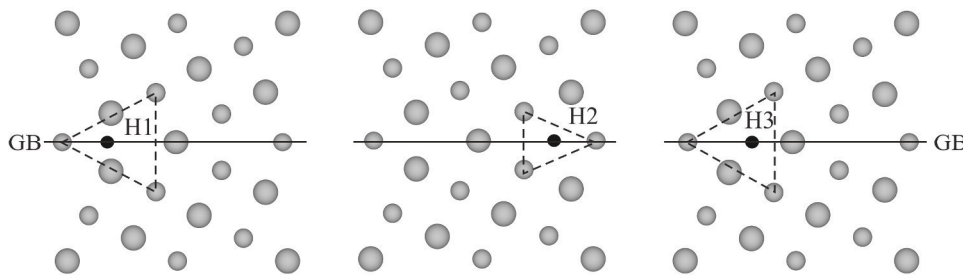


Рис. 1. Атомная структура Fe с симметричной границей наклона $\Sigma 5(310)$ с атомом примеси, показанным черным шариками. Примесный атом расположен в плоскости маленьких шариков

Сорбция водорода и бора рассматривалась в позициях, показанных на рис. 1. Рассчитанные значения энергии связи на границе наклона Fe $\Sigma 5(310)$ и на свободной поверхности Fe(310) приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что бор из В1 позиции смещается В3 позицию, поэтому в случае бора рассматривалось только две позиции сорбции. Напомним, что большее значение энергии связи означает большую предпочтительность сорбции в данной позиции. Из таблицы 1 видно, что водород предпочитает адсорбироваться на свободной поверхности, тогда как для бора большие энергии связи найдены на границе наклона. Это свидетельствует о том, что данные примеси будут оказывать противоположное влияние на зернограничную когезию. Отметим также, что большая разница в энергиях связи бора, по сравнению с водородом, указывает на более слабое влияние последнего.

Таблица 1

Энергии связи H и B на границе зерен ($E_{b(GB)}$) и свободной поверхности ($E_{b(FS)}$)

	H1	H2	H3	B2	B3
$E_{b(GB)}$, эВ	2,45	2,31	2,51	8,32	6,81
$E_{b(FS)}$, эВ	2,75	2,49	2,65	7,07	5,43

Было исследовано изменение работы Гриффитса, то есть энергии, которую необходимо затратить для разделения кристалла по границе зерен, в железе вследствие внедрения водорода и бора на границу

наклона. Для этого был вычислен ряд энергетических характеристик, таких как зернограничная E_{GB} и поверхностная E_{FS} энергии, а также их изменение при сорбции примесей (ΔE_{GB} и ΔE_{FS}). Полученные значения приведены в таблице 2. Видно, что при сорбции водорода во всех рассмотренных позициях работа Гриффитса уменьшается, при этом поверхностная энергию Fe изменяется сильнее, чем зернограничная. В целом отрицательное значение изменения работы Гриффитса указывает как на то, что H предпочитает сегрегировать на поверхность, так и на то, что в присутствии водорода прочность границы наклона Fe $\Sigma 5(310)$ уменьшается.

Таблица 2

Зернограничная E_{GB} и поверхностная E_{FS} энергии железа, работа Гриффитса E_{GW} , а также их изменения (ΔE_{GB} , ΔE_{FS} , ΔE_{GW}) вследствие сорбции водорода и бора. Все величины даны в Дж/м²

	E_{GB}	ΔE_{GB}	E_{FS}	ΔE_{FS}	E_{GW}	ΔE_{GW}
H1	1,38	-0,24	4,88	-0,43	3,51	-0,19
H2		-0,14		-0,29		-0,15
H3		-0,24		-0,35		-0,11
B2		-1,44		-0,70		0,74
B3		-0,51		0,25		0,76

В случае бора работа Гриффитса увеличивается, причем в отличие от водорода, бор существенно влияет на зернограничную энергию, чем на поверхностную. Положительное значение ΔE_{GW} свидетельствует о том, что бор предпочитает сегрегировать на границу наклона $\Sigma 5(310)$, а не на свободную поверхность. Кроме того, увеличение работы Гриффитса означает улучшение прочности границы наклона и менее интенсивное разрушение материала по границам зерен при нагрузках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta D. Diffusion, Solute Segregations and Interfacial Energies in Some Material: An Overview // Interface Sci. – 2003. – Vol.11. – № 1. – P. 7-20.
2. Shang J.X., Wang C.Y. First-principles investigation of brittle cleavage fracture of Fe grain boundaries// Phys.Rev.B – 2002. – Vol. 66. – № 18. – P. 184105.
3. Geng W. T., Freeman A.J., Wu R., Olson G. B. Effect of Mo and Pd on the grain-boundary cohesion of Fe// Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – № 10. – P. 6208.
4. Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е. Влияние примесей d-металлов на границах зерен на сорбцию водорода в палладии // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13. – С. 81-87.
5. Kulkova S.E., Kulkov S.S., Bakulin A.V., Hocker S., Schmauder S. First-principles study of the hydrogen absorption at $\Sigma 5$ symmetrical tilt grain boundary in B2-TiFe alloy // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 6666-6673.
6. Кулькова С.Е., Бакулин А.В., Кульков С.С., Хокер С., Шмаудер З. Исследование сорбции водорода в сплавах титана с симметричной границей наклона $\Sigma 5$ (310) и поверхностью (310) // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142. – № 3(9). – С.520–534.
7. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 50. – P. 17953-17979.
8. Kresse G. and Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.