

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРНА В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

А.В. Верховых¹, А.А. Мирзоев²

С помощью программного пакета WIEN2k проведено первопринципное моделирование границы зерна $\Sigma 5$ ОЦК-железа. Получены оптимальные параметры и рассчитаны энергии формирования границы зерна для двух углов разориентировки.

Ключевые слова: первопринципное моделирование, α -железо, граница зерна.

Введение

Существует много структурных особенностей, которые сильно влияют на свойства конструкционных материалов, таких как сплавы на основе ОЦК железа [1, 2]. Многочисленные исследования показывают, что границы зерен являются активным элементом дефектной структуры материалов, влияющим на формирование таких важных свойств, как пластичность, диффузия, высокотемпературная и структурная ползучести, рекристаллизация, разрушение и др. [3, 4]. Граница зерна представляет собой плоский (неравновесный) дефект атомной структуры. Благодаря природе этого дефекта, связь между отдельными атомами на границе зерна меняется по сравнению со связью в регулярной кристаллической решетке [5]. Из-за формирования в области контакта зерен специфической структуры отличной от структуры совершенного кристалла, свойства границ могут быть иными, чем у объема. Вследствие этого границы зерен можно рассматривать как самостоятельную фазу, структурно и по свойствам выделенную из объема.

Понимание процессов, происходящих с участием границы зерна, должно быть основано на знании ее атомной структуры. Экспериментально исследование границы зерен поликристаллических материалов проводятся методами просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции, картин каналирования электронов и их контраста и др. Эти методы отличаются локальностью, спецификой требований к форме и размеру зерен, высокой трудоемкостью [6]. Как правило, исследования структуры границ зерен ограничиваются анализом макроскопических параметров: проводится распределение границ по разориентировкам без анализа атомной структуры границы и приграничных областей, без анализа кристаллографических связей с компонентами текстуры материала. Эффективным методом, позволяющим изучать процессы на атомном уровне, является компьютерное моделирование. В связи со всем вышесказанным, целью данной работы являлось моделирование энергии формирования границы зерна в ОЦК-железе, с помощью программного пакета WIEN2k.

Метод

Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) методом линейных присоединённых плоских волн (LAPW) с учётом обобщённого градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k с использованием $8 \times 4 \times 1$ k -точек в неприводимой области зоны Бриллюэна, согласно теории Монхорста–Пака [7]. Параметр решетки ОЦК-Fe $a = 2,847 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными эксперимента ($a = 2,867 \text{ \AA}$), $K_{\max} = 5,0 \text{ a.e.}^{-1}$, $E_{\text{cut}} = -7,0 \text{ Рб}$ [8]. Эти параметры позволили получить точность расчетов 0,01 эВ.

Была исследована граница наклона ферромагнитного ОЦК-железа $\Sigma = 5$ с двумя углами разориентировки: $36,9^\circ$ направления (310) и $53,1^\circ$ направления (210). Эта граница раздела обладает высокой стабильностью благодаря большому количеству совпадающих узлов решётки в обоих

¹ Верховых Анастасия Владимировна – аспирант, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: ursaeva@physics.susu.ac.ru

² Мирзоев Александр Аминулаевич – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

зёрнах и низкой энергией формирования [9, 10]. Модель границы наклона представляет собой элементарную ячейку из 40 атомов, у которой параметр решётки по оси OX больше, чем по оси OY и оси OZ. Для построения модели использовался программный код, написанный на языке программирования *python* (рис. 1).

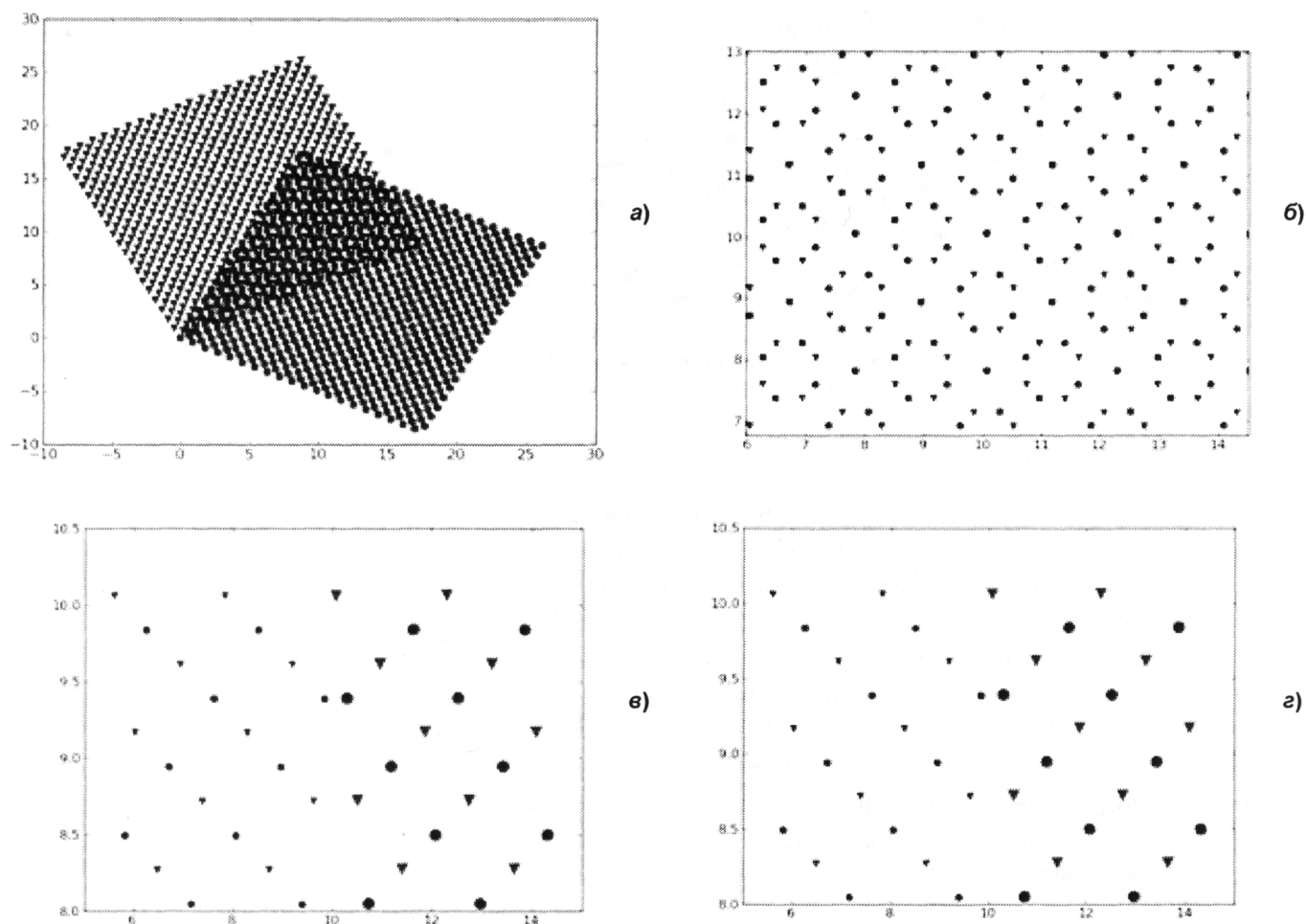


Рис 1. Схематическое изображение моделирования границы зерна: а) поворот двух плоскостей относительно друг друга на угол разориентировки (▼ – в плоскости $z = 0,5$; ● – в плоскости $z = 0,0$); б) решетка совпадающих узлов; в) граница наклона $\Sigma 5(210)$; г) граница наклона $\Sigma 5(310)$

Чтобы найти оптимальную конфигурацию системы, необходимо оценить энергию формирования границы зерна. В различных журнальных статьях эта величина определяется двумя различными способами и имеет при этом разную размерность: 1) согласно термодинамической теории Раиса и Ван [11]:

$$\gamma_f = E_{gb} - 2E_{fs}$$

где E_{gb} – полная энергия границы зерна; E_{fs} – полная энергия свободной поверхности. Измеряется в электронвольтах. 2) В рамках подхода *ab initio*:

$$\gamma_{gb} = \frac{E_{gb} - E_{bulk}}{2S},$$

где E_{gb} – полная энергия границы зерна; E_{bulk} – полная энергия объёмного кристалла, который имеет тот же объем и форму суперячейки как у границы зерна; S – площадь поперечного сечения суперячейки. Измеряется в Дж/м².

Следует отметить, что отрицательное значение энергии формирования γ_f , определяемой формулой, представленной выше, соответствует уменьшению свободной энергии системы за счет ликвидации двух поверхностей, т.е. этот процесс является энергетически выгодным.

В плоскости XY, изображённой на рис. 2, две половинки ячейки представляют собой два зерна. Начальная структура каждого зерна соответствует равновесному положению атомов в объемноцентрированной кубической решётке железа.

Было получено, что увеличение суперячейки до 60–80 атомов не приводит к существенным изменениям в энергии формирования границы зерна, разница значений энергий не превышает 0,04 эВ. Свободная поверхность моделируется путём замены одной из половинок ячейки (зерна) вакуумом в 12 Å. Таким образом, суперячейка представляет собой 20 атомов отделённых от соседней ячейки вакуумом в 12 Å в направлении оси OX.

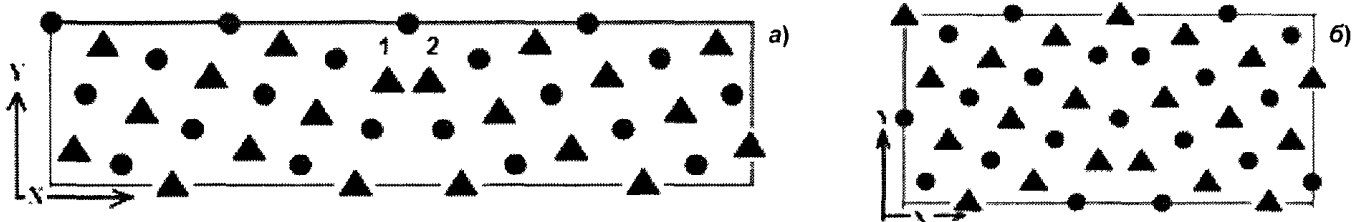


Рис. 2. Схематическое изображение границы ОЦК-железа: а) $\Sigma 5(210)$; б) $\Sigma 5(310)$ (∇ – в плоскости $z = 0,5$; \bullet – в плоскости $z = 0,0$)

Результаты

Во время моделирования возникла проблема из-за достаточно близкого расположения атомов 1 и 2 (рис. 2, а) для угла наклона $53,1^\circ$. Как отмечено выше, в данном пакете реализован метод LAPW, в котором пространство ячейки разбивается на неперекрывающиеся атомные сферы и междоузельную область. Это разбиение соответствует разделению остовных и валентных состояний электронов. При близком расположении атомов во избежание перекрывания остовных электронов приходится выбирать слишком маленький параметр R_{mt} , что ведёт к искажению кристаллического потенциала и программой не допускается. Поэтому было необходимо определить оптимальный жёсткий сдвиг одного зерна относительно другого, что позволило бы увеличить параметр R_{mt} до разумного значения. Сдвиг осуществлялся по направлениям осей OX (для увеличения R_{mt}) и OY (для уменьшения пустого пространства на границе зерна, образовавшегося в результате разориентировки зёрен). Самый маленький сдвиг составлял 0,2 Å по осям OX и OY, а в направлении OZ производился сдвиг на $0,5a$, т.е. одно из зерен переворачивалось.

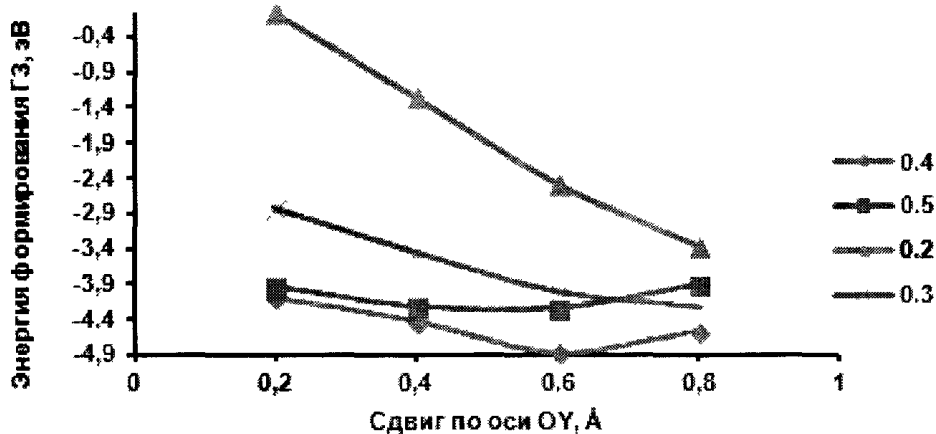


Рис. 3. График зависимости энергии формирования границы зерна от жесткости сдвига

Был построен график зависимости энергии формирования границы зерна от жесткого сдвига (рис. 3). Минимальному значению энергии формирования отвечал сдвиг 0,4 Å по оси OX, 0,6 Å по оси OY и $0,5a$ по оси OZ (рис. 4, в).

При исследовании границы зерна $\Sigma 5(310)$ необходимость жёсткого сдвига одного зерна относительно другого отсутствовала (рис. 4, г). Поэтому моделирование проводилось в два этапа: сначала была выполнена атомная релаксация границы зерна с максимально возможным $R_{\text{mt}} = 1,68$ а.е., а затем этот параметр был увеличен до 2,00 а.е., и с учётом этого изменения была совершена минимизация структуры. И таким образом, найдена оптимальная конфигурация системы.

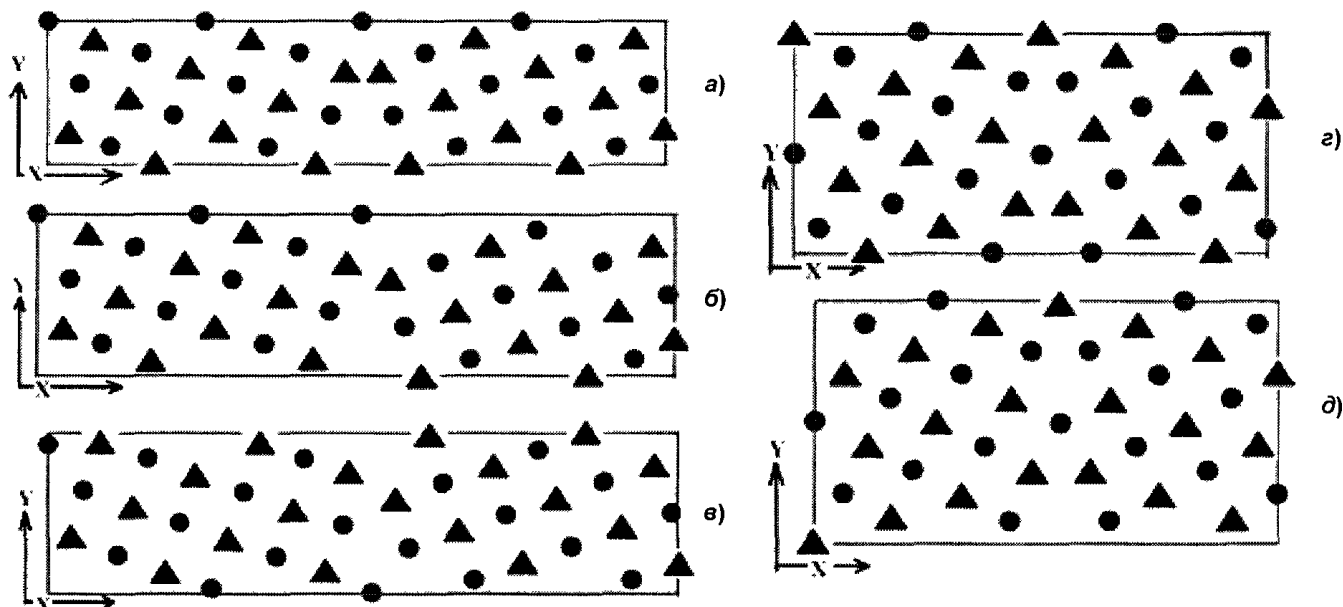


Рис. 4. Схематическое изображение границы зерна $\Sigma 5$.
 53,1°: а) структура без жёстких сдвигов; б) жёсткий сдвиг 0,4 Å по ОХ и 0,6 Å по ОУ;
 в) отрелаксированная структура, отвечающая минимуму энергии;
 36,9°: а) изначальная структура; д) отрелаксированная структура, отвечающая минимуму энергии

Для оптимальных структур границ зерен $\Sigma 5(210)$ (рис. 4, в) и $\Sigma 5(310)$ (рис. 4, с) были определены энергии формирования. Результаты расчётов приведены в таблице в сравнении с другими работами и имеющимися экспериментальными значениями.

Сравнение полученных результатов

	Данная работа		Другие работы		Эксперимент
	$\Sigma 5(310)$	$\Sigma 5(210)$	$\Sigma 5(310)$	$\Sigma 5(210)$	
γ_f , эВ	-17,6	-9,6	-	-5,41 [12], -3,43 [4]	
γ_{gb} , Дж/м ²	0,61	1,14	1,1 [13], 1,63 [14]	6 [9]	0,77 [15], 0,985 [16]

Результаты показывают, что абсолютное значение энергии формирования границы зерна 53.1° достаточно сильно отличаются от наших данных. Хотя при меньших параметрах R_{mt} также было рассчитано значение энергии $\gamma_f = -4,86$ эВ, что хорошо согласуется с данными, представленными в [12,4]. Поэтому можно сделать предположение, что на величину γ_f влияет не только выбор обменно-корреляционного потенциала, но также параметры моделирования, в частности, количество k-точек и радиус *muffin-tin* сферы.

Таким образом, значения энергии формирования границы зерна рассчитанные в данной статье хорошо согласуется как с результатами из других работ, так и с экспериментальными значениями.

Заключение

Выполнено моделирование границы зерна $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$, выбраны приемлемые параметры, позволяющие получать результат с хорошей точностью. В случае угла наклона разориентировки зерен 53,1° был определен оптимальный жесткий сдвиг: 0,4 Å по оси ОХ, 0,6 Å по оси ОУ и 1,4235 Å по оси ОZ. Вычислены энергии формирования границ зерен $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Было получено, что более низкая энергия соответствует углу наклона 36,9°. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями из других работ и с экспериментом.

Литература

1. Урсаева, А.В. Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, М.С. Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – Вып. 4. – № 10(227). – С. 114–119.
2. Урсаева, А.В. Ab initio-моделирование комплексов водород-вакансия (VHn) в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, А.А. Мирзоев, Г.Е. Рузанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» – 2011. – Вып. 17. – № 36(253). – С. 51–53.
3. Grain boundary diffusion of Fe in ultrafine-grained nanocluster-strengthened ferritic steel / R. Singh, J.H. Schneibel, S. Divinski, G. Wilde // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. – P. 1346–1353.
4. Wachowicz, E. Effect of impurities on grain boundary cohesion in bcc iron / E. Wachowicz, A. Kiejna // Computational Materials Science. – 2008. – V. 43. – P. 736–743.
5. Sutton, A.P. Interfaces in crystalline solids / A.P. Sutton, R.W. Balluffi. – Oxford: Clarendon, 1995. – 856 с.
6. Валиев, Р.З. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии / Р.З. Валиев, А.Н. Вергазов, В.Ю. Герцман. – М.: Наука, 1991. – 231 с.
7. Monkhorst, H.J. Special points for brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V.13. – P. 5188–5192.
8. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 97–101.
9. Zhang, J.M. Energy calculation for symmetrical tilt grain boundaries in iron / J.-M. Zhang, Y.-H. Huang, X.-J. Wu, K.-W. Xu // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 4936–4942.
10. Lejcek, P. Solute segregation and classification of [100] tilt grain boundaries in α -iron: consequences for grain boundary engineering / P. Lejcek, S. Hofmann, V. Paidar // Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – P. 3951–3963.
11. Rice, J.R. Embrittlement of interfaces by solute segregation / J.R. Rice, J.-S. Wang // Materials Science and Engineering: A. – 1989. – V. 107. – P. 23–40.
12. Braithwaite, J.S. Grain boundary impurities in iron / J.S. Braithwaite, P. Rez // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 2715–2726.
13. Hyde, B. Atomistic sliding mechanisms of the $\Sigma=5$ symmetric tilt grain boundary in bcc iron / B. Hyde, D. Farkas, M.J. Caturla // Philosophical Magazine. – 2005. – V. 85. – P. 3795–3807.
14. Cak, M. First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel / M. Cak, M. Sob, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 054418.
15. Vlack, L.H.V. Intergranular energy of iron and some iron alloys / L.H. Van Vlack // Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1951. – V. 191. – P. 251.
16. Roth, T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel / T.A. Roth // Materials Science and Engineering. – 1975. – V. 18 – P. 183–192.

AB INITIO MODELING OF THE GRAIN BOUNDARY FORMATION ENERGY IN BCC IRON

A.V. Verkhoviykh¹, A.A. Mirzoev²

First-principles modeling of the grain boundary $\Sigma 5$ bcc iron are carried out by WIEN2k code. Optimal parameters and the grain boundary formation energy for the two tilt angles are calculated.

Keywords: first-principles modeling, bcc iron, grain boundary.

References

1. Ursaeva A.V., Rakitin M.S., Ruzanova G.E., Mirzoev A.A. Ab initio modelirovanie vzaimodejstviya vodoroda s tochechnymi defektami v OCK-zheleze [Ab initio modeling of vacancy-point defects interaction in BCC iron]. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Matematika. Mekhanika. Fizika"*. 2011. Issue 4. no. 10(227). pp. 114–119. (in Russ.).
2. Ursaeva A.V., Mirzoev A.A., Ruzanova G.E. Ab initio-modelirovanie kompleksov vodorod-vakansiya (VH_n) v OCK-zheleze [Ab initio modelling of hydrogen-vacancy (VH_n) complexes in BCC iron]. *Vestnik YuUrGU. Seriya «Metallurgiya»*. 2011. Issue 17. № 36(253). pp. 51–55. (in Russ.).
3. Singh R., Schneibel J.H., Divinski S., Wilde G. Grain boundary diffusion of Fe in ultrafine-grained nanocluster-strengthened ferritic steel. *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59. pp. 1346–1353.
4. Wachowicz E., Kiejna A. Effect of impurities on grain boundary cohesion in bcc iron. *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 43. pp. 736–743.
5. Sutton A.P., Balluffi R.W. *Interfaces in crystalline solids*. Oxford: Clarendon, 1995. 856 p.
6. Valiev R.Z., Vergazov A.N., Gercman V.Yu. *Kristallogeometricheskij analiz mezhkristallit-nyx granic v praktike e'lektronnoj mikroskopii* [Crystal geometric analysis of intercrystalline boundaries in electron microscopy]. Moscow: Nauka, 1991. 231 p. (in Russ.).
7. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. pp. 5188–5192.
8. Ursaeva A.V., Ruzanova G.E., Mirzoev A.A. Vybory optimalnykh parametrov dlya postroeniya maksimal'no tochnoj modeli OCK-zheleza [Selection of optimal parameters for formation the most accurate model of BCC iron]. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Matematika. Mexanika. Fizika"*. 2010. Issue 2. no. 9(185). pp. 97–101.
9. Zhang J.-M., Huang Y.-H., Wu X.-J., Xu K.-W. Energy calculation for symmetrical tilt grain boundaries in iron. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252. pp. 4936–4942.
10. Lejcek P., Hofmann S., Paidar V. Solute segregation and classification of [100] tilt grain boundaries in α -iron: consequences for grain boundary engineering. *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51. pp. 3951–3963.
11. Rice J.R., Wang J.-S. Embrittlement of interfaces by solute segregation. *Materials Science and Engineering: A*. 1989. Vol. 107. pp. 23–40.
12. Braithwaite J.S., Rez P. Grain boundary impurities in iron. *Ada Materialia*. 2005. Vol. 53. pp. 2715–2726.
13. Hyde B., Farkas D., Caturla M.J. Atomistic sliding mechanisms of the $\Sigma=5$ symmetric tilt grain boundary in bcc iron. *Philosophical Magazine*. 2005. Vol. 85. pp. 3795–3807.
14. Cak M., Sob M., Hafner J. First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. pp. 054418.
15. Vlack L.H.V. Intergranular energy of iron and some iron alloys. *Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 1951. Vol. 191. p. 251.
16. Roth T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel. *Materials Science and Engineering*. 1975. Vol. 18. pp. 183–192.

Поступила в редакцию 11 января 2013 г.

¹ Verkhoviykh Anastasia Vladimirovna is Post-graduate student of South Ural State University.

E-mail: ursaeva@physics.susu.ac.ru

² Mirzoev Aleksandr Aminulaevich is Dr.Sc (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru