

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 620.186.8:551.345:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦ (210) И (130) В ЖЕЛЕЗЕ И СПЛАВЕ Fe–Cr

© 2023 г. Р. М. Мефтахутдинов^а, М. Ю. Тихончев^а, Д. А. Евсеев^а, *

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

*e-mail: comrade-dmitriy@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Методами из первых принципов и методом молекулярной статистики исследованы структура и энергетические свойства симметричных наклонных границ $\Sigma 5$ (130)[001] и $\Sigma 5$ (210)[001] в железе и сплавах Fe–Cr малой концентрации. Показано, что граница сильно изменяет межплоскостные расстояния. Последовательность многослойной релаксации носит характер затухающих колебаний, постепенно уменьшаясь вглубь зерен. Энергия замещения железа атомами хрома возле границ ниже, чем в чистом железе. Наши расчеты указывают на тенденцию к накоплению атомов Cr и вакансий вблизи границ зерен.

Ключевые слова: граница зерна, сегрегация, точечные дефекты, расчеты из первых принципов, молекулярная статика

DOI: 10.31857/S0015323023600144, **EDN:** OKYFOV

ВВЕДЕНИЕ

Железо, вероятно, является наиболее используемым компонентом конструкционных материалов. Чистое железо и его сплавы представляют собой поликристаллы, состоящие из зерен, имеющих разную ориентацию относительно друг друга. Многие свойства поликристаллического железа определяются сцеплением зерен на границах. Границы зерен (ГЗ) существенно влияют на механические свойства, радиационную стойкость, термостойкость, а также на электрические, магнитные и оптические свойства. Поэтому изучение процессов на ГЗ – актуальная проблема материаловедения. Структуру и состав границы можно определить экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Точное измерение термодинамических величин, характеризующих границу раздела, является достаточно сложной задачей. Пожалуй, наиболее подходящим инструментом для получения надежной качественной и количественной информации о структуре и энергетике границ зерен представляет атомистическое моделирование. Пионерами в применении этих методов можно считать Краско и Олсона, которые с использованием МТ-потенциала (Muffin-tin-потенциал) исследовали влияние бора, углерода, фосфора и серы на межкуристаллитное сцепление в железе с границей зерна $\Sigma 3$ (111) [1]. В последнее время методы атомистического моделирования

получают все более широкое использование для расчетов структуры и энергии границ зерен и энергии образования точечных дефектов в них. С использованием методов теории функционала плотности (DFT) в работе [2] исследовали энергетику и предпочтительное расположение атомов гелия на границе зерен ферромагнитного ОЦК-железа $\Sigma 5$ (310)[001], расчет энергии связи атома He в ГЗ показал, что замещающий атом энергетически выгоднее межузельного с небольшой разницей в энергии 0.06 эВ. Исследование влияния Cr на сегрегацию нескольких атомов H на границе зерен $\Sigma 3$ (111) в ОЦК-Fe показало, что атомы хрома подавляют сегрегацию водорода [3]. Из первых принципов был широко исследован магнетизм. Чак и др. [4] сообщают об увеличении локальных магнитных моментов атомов железа в плоскости ГЗ $\Sigma 5$ (310) на $2.55 \mu_B$ (μ_B – магнетон Бора). В работах [5, 6] изучено влияние сегрегации атомов переходных металлов на сцепление зерен. Ранее в статье [7] на основе концентрационно-зависимого потенциала Каро и др. [8] исследованы пять ГЗ для железа и сплава FeCr при температурах 0 и 300 К. Получены оценки удельных энергий границ, разрывов междоузельных областей, энергии связи вакансий, собственного междоузельного атома и замещающего атома Cr с ГЗ в чистом Fe. Проведено MD-моделирование каскадов атомных смещений возле ГЗ. В работе [9] путем MD-моделирования исследовано взаимодействие между ГЗ

$\Sigma 5(210)[001]$ и радиационно-индуцированными точечными дефектами в сплаве Fe–9% Cr.

В настоящей работе выполняется моделирование структуры симметричных границ наклона $\Sigma 5(130)[001]$ и $\Sigma 5(210)[001]$ в поликристаллическом железе с использованием теории функционала плотности и молекулярной статистики (MS). Даются оценки энергии границ зерен и энергии сегрегации атомов Cr и вакансий вблизи них. Оцениваются энергии замещения атомов железа хромом, а также энергии взаимодействия таких дефектов.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Наши результаты были получены в рамках теории функционала плотности. Расчеты выполнены в пакете Quantum ATK [10], при этом использовали псевдопотенциал PseudoDojo [11] с линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) в качестве базисных наборов. Для оптимизации исходных структур, а также расчета их полных энергий, обменно-корреляционный потенциал был описан в приближении спин-поляризованного обобщенного градиента (SGGA) в параметризации Пердю–Бурка–Эйзенхорфа (PBE) [12]. При расчете дробных населенностей использован метод Метфесселя–Пакстона [13] первого порядка с размытием поверхности Ферми шириной 0.2 эВ. Оптимизацию структуры проводили до тех пор, пока максимальная сила, действующая на каждый атом, не стала меньше 0.05 эВ/Å, а максимальное изменение энергии между двумя стадиями не превышало 10^{-5} эВ.

Наряду с DFT-расчетами моделирование границ зерна было проведено методом молекулярной статистики на основе многотельного межчастичного взаимодействия в формализме метода погруженного атома [14]. Метод молекулярной статистики является простой модификацией классического метода молекулярной динамики [15], которая предназначена для релаксации системы частиц к минимуму ее потенциальной энергии при нулевой температуре. Для железа использовали хорошо известный потенциал Акланда, Мендеева и др. [16]. Для хрома – потенциал Олссона, Валлениуса и др. из работы [17]. Для моделирования системы Fe–Cr был использован потенциал Айха и др. [18], основанный на двусвязном взаимодействии [17] и использующий те же потенциалы для чистых Fe и Cr. Потенциалы хорошо воспроизводят кривую энтальпии смещения случайного ферромагнитного сплава FeCr, в том числе ее отрицательную часть при небольших (<5–10%) концентрациях Cr. Отметим, что используемая здесь версия двусвязного потенциала, в отличие от оригинальной версии [17], хорошо воспроизводит кривую энтальпии смещения не только при низких, но и при высоких (>80%) концентрациях хрома.

ПОСТРОЕНИЕ ГЗ И РАСЧЕТНОЙ ЯЧЕЙКИ

При построении специальной границы из ОЦК-кристалла вырезали два блока (зерна) с плоскостями (130) и (210) из 20 атомных слоев каждый. Зерна поворачивали вокруг оси [001] на угол 36.87° , соответствующий теории решеток совпадающих узлов, и приводили в контакт со своими зеркальными отображениями. Ячейки моделирования были построены с использованием модели “сэндвич” с периодическими граничными условиями, содержащей две идентичные антипараллельные ГЗ, которые находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, чтобы исключить их взаимодействие. На рис. 1 показаны фрагменты бикристаллитов, синие и зеленые шарики обозначают атомы разных плоскостей. Для конструирования границ мы использовали теоретическое значение равновесного параметра решетки для ферромагнитного ОЦК-железа $a = 2.867$ Å, полученное нами в предварительном расчете с сеткой $30 \times 30 \times 30$. Как видно, теоретическое значение находится в хорошем согласии с экспериментально измеренной величиной $a = 2.866$ Å. Отметим, что для достижения структуры с минимальной энергией для (210) мы применили два подхода. В первом мы оставляли два близких атома возле границы (зеленые кружки на рис. 1б, что соответствует классической теории решеток совпадающих узлов, во-втором – один из этих атомов был удален (рис. 1в).

Для MS-расчетов границы зерен строили аналогичным способом. Однако размеры бикристаллитов были значительно больше: $9a \times 3\sqrt{10}a \times 6\sqrt{10}a$ и $9a \times 4\sqrt{5}a \times 6\sqrt{5}a$ для границ (130) и (210) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Оптимизация структуры и энергия ГЗ в железе

После полной оптимизации, описанной выше, были получены равновесные структуры и по формуле

$$\gamma = \frac{E_{GB} - NE(Fe)}{2S} \quad (1)$$

рассчитаны энергии границ зерен. Здесь E_{GB} – полная энергия системы с границей, N – число атомов в расчетной ячейке, $E(Fe)$ – энергия, приходящаяся на атом в бездефектной структуре, S – площадь границы. Для (130) $\gamma = 1.63$ Дж/м². В других работах величина энергии этой границы имеет широкий разброс от 0.83 до 1.67 Дж/м² (см. обзор [19]). Видно, что наш результат согласуется с полученными ранее. Для границы (210) все не так однозначно. При оптимизации структур на рис. 1б и 1в энергия границы равна 2.13 и 1.72 Дж/м² соот-

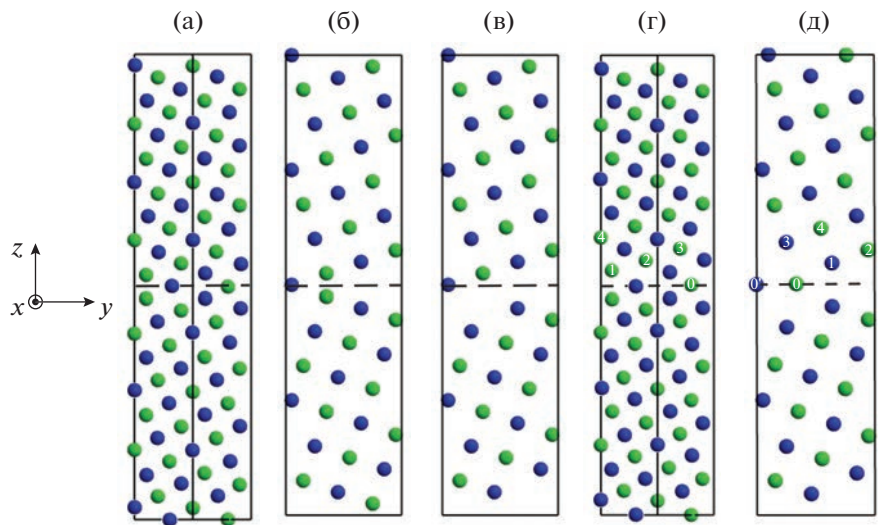


Рис. 1. Фрагменты бикристаллитов: а – для ГЗ (130), б – граница (210), построенная в соответствии классической теории решеток совпадающих узлов; в – модифицированная ГЗ (210); г – оптимизированная граница (130), (д) оптимизированная модифицированная граница (210). Зеленые и синие шарики обозначают атомы разных вертикальных плоскостей. Цифрами пронумерованы атомы, принадлежащие различным атомным слоям в направлении оси z . На границе (210) находятся 2 атома, которые пронумерованы как 0 и 0'. Ось x совпадает с направлением $[001]$, ось z – с направлениями $[130]$ и $[210]$ для границ (130) и (210) соответственно.

ответственно. Таким образом, энергия модифицированной границы меньше, чем классической. По этой причине дальнейшие расчеты проводятся для модифицированной границы, как энергетически более выгодной. Отметим, что расчеты методами молекулярной статистики также определяют модифицированную версию ГЗ (210) как предпочтительную, но дают меньшие значения энергии границ (табл. 1). На рис. 1г и 1д приведены структуры после полной оптимизации. Цифрами пронумерованы атомы на разных атомных слоях. Видно, что релаксация не сильно изменила (130) – ячейка осталась симметричной относительно плоскости границы, для (210) ближайший к границе атом (зеленый шарик) сместился и занял положение на границе. Таким образом, на границе (210) находятся 2 атома, пронумерованные на рис. 1д как 0 и 0'.

По результатам DFT-расчетов была определена релаксация атомных плоскостей (слоев), параллельных ГЗ, как относительное изменение расстояния между такими плоскостями по отно-

шению к соответствующему межплоскостному расстоянию d в идеальном кристалле:

$$\Delta_i = (d_i - d)/d, \tag{2}$$

где d_i – расстояние между плоскостью i и смежной ей плоскостью по направлению к ГЗ. Значения d приведены в табл. 1. Особым случаем является атомный слой, ближайший к модифицированной ГЗ (210), исходное расстояние от которого до плоскости границы равно $2d$. Поэтому для границы (210) полагаем

$$\Delta_1 = (d_1 - 2d)/2d. \tag{2.1}$$

Расчетные релаксации показаны на рис. 2, положительные значения свидетельствуют об увеличении межплоскостного расстояния, отрицательные – об уменьшении. Ближайший к (210) атомный слой смещается к границе, указывая на уменьшение объема. Небольшое значение его релаксации (12%) связано с тем, что оно определяется по отношению к $2d$, по абсолютной величине смещение первого слоя максимально. Ближай-

Таблица 1. Свойства границ (130) и (210) и параметры, используемые для расчетов: число частиц в расчетной суперячейке N , линейные размеры ячейки, площадь границы S , межплоскостное расстояние в объемном железе, расчетная сетка в k пространстве, энергия границы γ . В последнем столбце значения γ , полученные с использованием PAW потенциалов

Тип ГЗ	N	Размеры ячейки, Å	S , Å ²	d , Å	k сетка	γ , Дж/м ² (DFT)	γ , Дж/м ² (MS)	γ , Дж/м ² , др. авторы
(130)	40	$2.82 \times 8.91 \times 36.56$	12.46	0.907	$10 \times 10 \times 1$	1.63	1.00	0.83–1.67 [19]
(210)	38	$2.87 \times 6.41 \times 25.64$	17.66	0.641	$9 \times 4 \times 1$	1.72	1.11	1.64 [20]

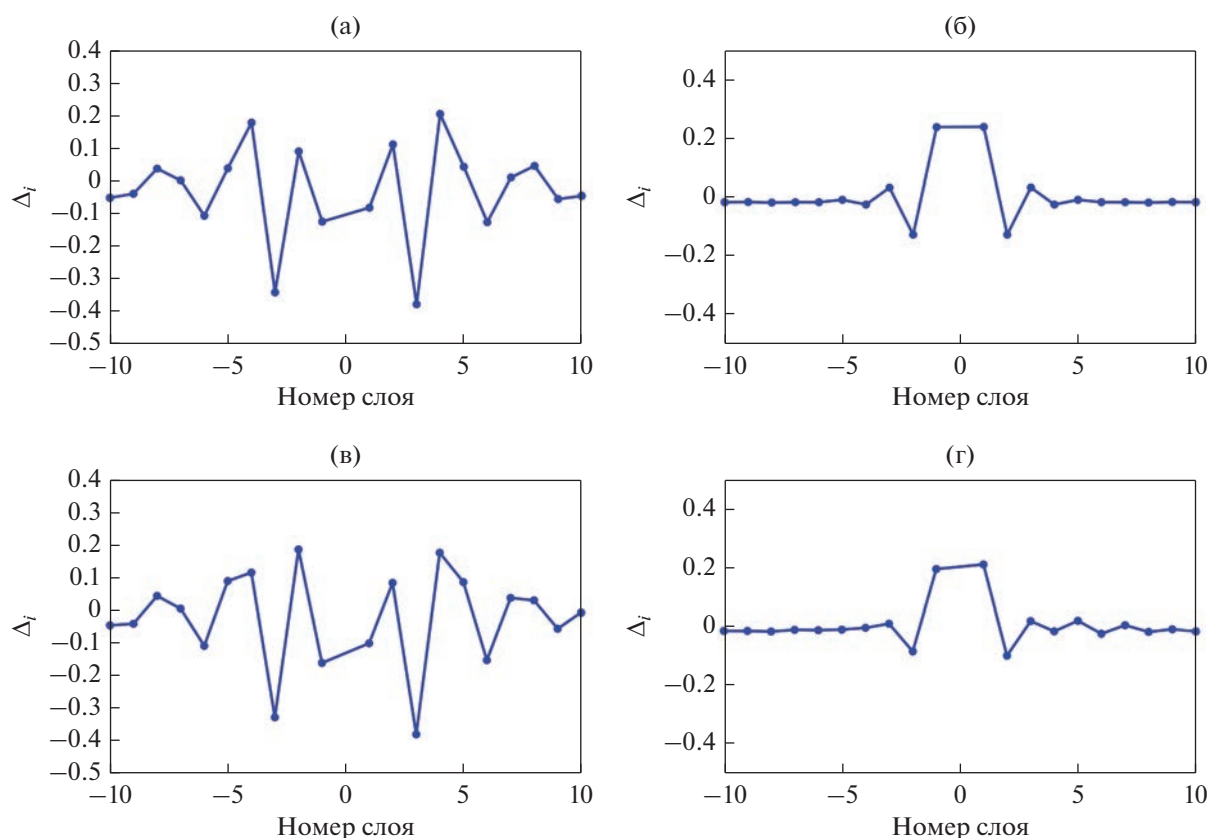


Рис. 2. Межслоевые релаксации: а — граница (210); б — граница (130); в и г — те же границы соответственно, но с атомом хрома на первом атомном слое.

ший к (130) слой обладает самым большим значением $\Delta_i = 24\%$. Для релаксаций наблюдается корреляция между их величинами и шероховатостью или, что то же самое, открытостью поверхности границы. Ее мерой может служить межплоскостное расстояние d : чем более открытая поверхность, тем меньше это расстояние [21]. Более открытой является граница (210). Наши результаты подтверждают известную тенденцию: более открытые поверхности, образующие границу, обладают большей релаксацией ГЗ [22]. Уменьшение релаксаций носит колебательный характер: $-+-+$ для (210) и $+--+$ для (130). По мере продвижения вглубь зерна колебания затухают. Для более открытой поверхности затухание релаксаций слабее, даже между 5 и 6 слоями релаксация составляет 12%. В то время как для (130) — всего 1%.

2. Атомы Cr вблизи границ в ОЦК-железе

Энергия сегрегации — это разность энергий системы с одним замещающим атомом примеси на определенном атомном слое вблизи ГЗ и в матрице, вдали от границы. Чтобы проверить сегрегационное поведение Cr на ГЗ Fe, мы помещали атом хрома на различные слои, примыкающие к

границе, т.е. один монослой в 1×1 суперячейке, что соответствует малым концентрациям. Энергию сегрегации рассчитывали по формуле

$$E_{\text{segr}} = E_{\text{GBi}} - E_{\text{bulk}}, \quad (3)$$

где E_{GBi} — полная энергия системы с ГЗ и атомом Cr, помещенным на i -й атомный слой, E_{bulk} — полная энергия системы с атомом хрома в среднем объемном слое зерна, в качестве которого брали 9-й атомный слой. Расчетные значения энергии сегрегации, приведенные на рис. 3, показывают четкую тенденцию к обогащению ГЗ Fe атомами хрома. Из DFT-расчетов следует, что для (210) сегрегация благоприятна непосредственно для границы (положение 0) и на первых двух атомных слоях, причем наиболее выражена на первом слое, где энергия снижена до -0.16 эВ. Для 2 и 4 атомных слоев существует барьер для сегрегации, и она становится невыгодной. В случае границы (130) сегрегация выгодна для первых трех атомных слоев, и так же, как для (210), энергетически наиболее выгодно положение атома Cr на первом слое, где энергия уменьшается до -0.27 эВ. Отметим, что область сегрегации вблизи (130) хорошо согласуется с такой же областью, полученной Нао

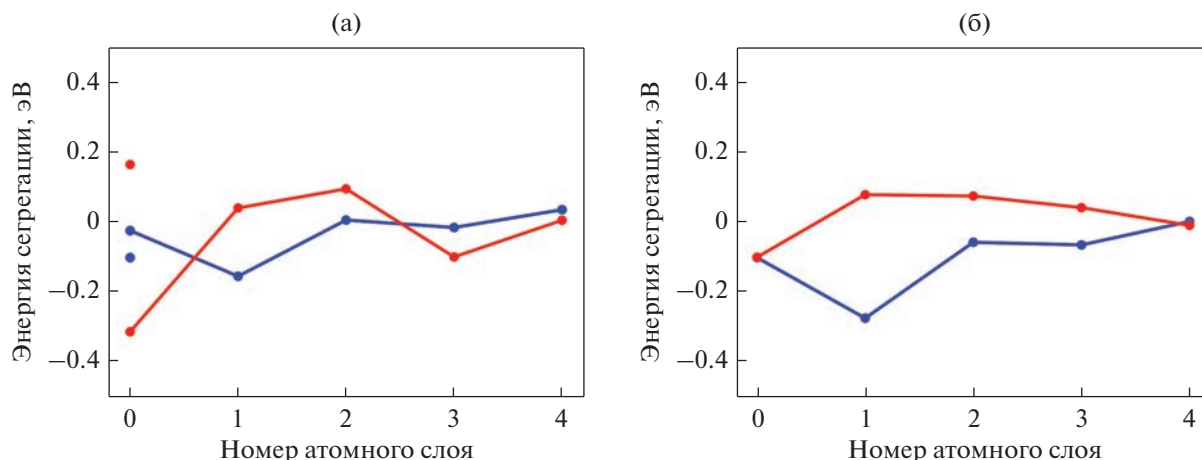


Рис. 3. Энергия сегрегации атомов хрома на различных слоях границ при малых концентрациях: (а) (210), (б) (130). Красным и синим показаны результаты, полученные при помощи MS- и DFT-расчетов соответственно. Для границы (210) отдельно стоящие точки соответствуют энергии сегрегации для атома хрома, находящегося на границе в положении 0'.

Jin и др., причем наименьшая энергия -0.20 эВ также соответствует первому атомному слою [23].

MS-расчеты указывают на энергетическую выгоду осаждения атомов хрома на границе зерен (210) в положении 0, а 1-ый атомный слой образует барьер, что не согласуется с расчетами из первых принципов. Для (130) накопление атомов хрома возможно только на границе, а остальные слои, вплоть до 4-го, невыгодны, что также не согласуется с DFT-расчетами. Поскольку методы вычислений из первых принципов обладают большей точностью, то более надежными являются результаты, полученные с использованием DFT.

Как правило, примеси изменяют положение атомов матрицы и влияют на относительное расположение зерен. Атомный радиусы хрома и железа близки друг к другу и составляют 1.28 и 1.26 Å соответственно. Таким образом, Cr, замещающий атом Fe, не должен вносить существенной деформации в структуру кристаллической решетки. Для рассматриваемой нами высокой двумерной концентрации Cr замещение одного атома означает замену целого слоя Fe на Cr. Поскольку сегрегация наиболее благоприятна для первого атомного слоя как для (210), так и для (130), то на рис. 2в и 2г мы показываем межслоевые релаксации, вызванные замещением соответствующего слоя Fe монослоем Cr. Видно, что наличие хрома не сильно влияют на релаксацию, а все изменения ограничены областью вблизи ГЗ. При этом растяжение межплоскостного расстояния между самой границей и первым атомным слоем увеличивается для (210) и уменьшается для (130). Отметим также появившуюся асимметрию в изменениях Δ_i для границы (130). В том зерне, где располагается слой хрома, релаксации затухают медленнее, чем в

чистой части. По мере удаления вглубь от границ присутствие хрома не меняет релаксаций.

Возле ГЗ по формуле [7]

$$E_{\text{form}}(\text{Fe} + p\text{Cr}) = E_{\text{GB}}(\text{Fe} + p\text{Cr}) - E_{\text{GB}} + pE(\text{Fe}) - pE(\text{Cr}) \quad (4)$$

была рассчитана энергия замещения атомами хрома атомов железа, находящихся на первом и нулевом атомных слоях. Здесь $E_{\text{GB}}(\text{Fe} + p\text{Cr})$ и E_{GB} — полные энергии системы с ГЗ, содержащей p замещающих атомов хрома и состоящей только из железа соответственно, и $E(\text{Fe})$ и $E(\text{Cr})$ — энергии, приходящиеся на атом в идеальных кристаллах железа и хрома.

Суммарная энергия связи между любыми n дефектами, такими как вакансии, собственные междоузельные атомы или атомы Cr, определена как разность энергий между конфигурацией, в которой взаимодействуют все дефекты, и системой, в которой они находятся далеко друг от друга, чтобы исключить их взаимодействие [24]:

$$E_b(A_1 + A_2 + \dots + A_n) = \sum_{i=1}^n E_{\text{GB}}(A_i) - (E_{\text{GB}}(A_1 + A_2 + \dots + A_n) + (n-1)E_{\text{GB}}). \quad (5)$$

Здесь $E_{\text{GB}}(A_i)$ — энергия системы, содержащей границу и только дефект A_i , $E_{\text{GB}}(A_1 + A_2 + \dots + A_n)$ — энергия ГЗ, в которой присутствуют все n дефектов, E_{GB} — энергия чистой структуры с ГЗ. DFT-расчеты энергии формирования и энергии связи проводили для суперячейки с ГЗ, утроенной в направлении x (рис. 1) и содержащей один или два атома замещения. В итоге размеры ячеек стали равными $8.46 \times 8.91 \times 36.56$ для (130) и $8.61 \times 6.41 \times 25.64$ для (210). Увеличение расчетной ячейки

Таблица 2. Энергии образования и связи дефектов замещения атомов Fe атомами Cr в различных конфигурациях

Конфигурация	E_{form} , эВ (DFT/MS)		E_b , эВ (DFT/MS)	
	(210)	(130)	(210)	(130)
1 атом Cr в положении 0	−0.33/−0.55	−0.05/−0.37	—	—
1 атом Cr на 1 атомном слое	−0.45/−0.20	−0.13/−0.15	—	—
2 атома Cr, ближайшие соседи	−0.51/−0.57	−0.29/−0.32	−0.26/−0.19	0.10/−0.20
2 атома Cr, 2-е ближайшие соседи	−0.69/−0.22	−0.09/−0.10	−0.21/−0.18	−0.17/−0.20

необходимо для того, чтобы между атомами хрома соседних ячеек не было взаимодействия, которое давало бы вклад в полные энергии ячеек с Cr. Таким образом, полученные значения энергий соответствуют конфигурациям, содержащим один или два атома хрома, а не целый атомный слой, как при расчете E_{segr} . Результаты приведены в табл. 2. Энергии замещения одного или двух атомов железа хромом на первом атомном слое и на границе в положении 0 имеют отрицательный знак. Полученные значения энергии меньше, но того же порядка, что и аналогичная энергия в железе без ГЗ −0.12 эВ [24]. Образование атома замещения энергетически более выгодно на первом слое для DFT-расчетов и на границе для MS, что согласуется с вычислениями E_{segr} . В конфигурации ближайших соседей один атом Cr располагался на 1 атомном слое, второй — на границе в положении 0, а в конфигурации вторых ближайших соседей оба атома хрома находились на первом слое.

Энергия связи характеризует взаимодействия между дефектами и по физическому смыслу составляет полную энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы их разделить. Отрицательный знак E_b в определении (5) говорит о дей-

ствии отталкивающей силы в соответствующей конфигурации дефектов и их преимущественном расхождении. Таким образом, в соответствии с MS расчетами атомам хрома предпочтительно равномерное распределение в плоскости границы, а в соответствии DFT расчетами — на 1-ом атомном слое.

3. Вакансии

Энергию образования вакансии на i -м слое определяли как [7]

$$E_{\text{form}i}^v = E_{\text{GB}i}^v - E_{\text{GB}} + E(\text{Fe}), \quad (6)$$

где $E_{\text{GB}i}^v$ — энергия суперячейки с границей и вакансией на слое с номером i . Вычисления, как и в предыдущем случае, проводили для увеличенных ячеек. Энергию сегрегации рассчитывали по формуле, аналогичной (3):

$$E_{\text{segr}}^v = E_{\text{form}i}^v - E_{\text{formbulk}}^v, \quad (7)$$

здесь E_{formbulk}^v — энергия образования вакансии в объемном слое, в качестве которого выбран 9-й слой. Результаты вычислений представлены на рис. 4. Расчет DFT методом показывает следующую

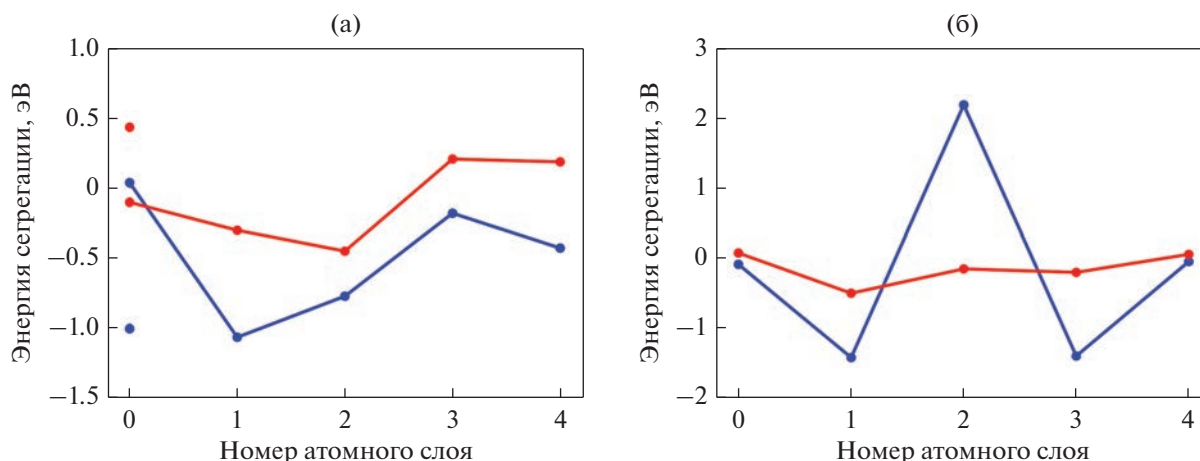


Рис. 4. Энергия сегрегации вакансий на различных слоях границ: (а) (210), (б) (130). Красным и синим показаны результаты, полученные при помощи MS- и DFT-расчетов, соответственно. Для границы (210) отдельно стоящие точки соответствуют энергиям сегрегации для вакансии, находящейся на границе в положении 0'.

шее. Для границы (210) энергия сегрегации непосредственно на ГЗ в положении атома 0 имеет положительное значение, что указывает на то, что сегрегация вакансий здесь энергетически невыгодна. Остальные рассмотренные слои благоприятны для образования вакансионных дефектов, что указывает на возможность их накопления на этих слоях. Значительная сегрегация вакансий наблюдается на первом атомном слое. Для границы (130) накопление вакансий энергетически наиболее выгодно для 1-го и 3-го слоев, в то время как для 2-го слоя существует значительный энергетический барьер, препятствующий сегрегации вакансий. MS-расчеты E_{segr}^V вблизи границы (210) показывают, что для накопления вакансий наиболее благоприятен 2 атомный слой, а в положении 0' и на слоях 3 и 4 сегрегация энергетически невыгодна. Для ГЗ (130), согласно расчетам методами молекулярной статистики, вакансиям выгодно накапливаться на 1 и 3 слоях, что согласуется с DFT-расчетами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами теории функционала плотности и молекулярной статистики было выполнено моделирование симметричных границ наклона $\Sigma 5[001](130)$ и $\Sigma 5[001](210)$ в поликристаллическом ферромагнитном железе.

Получены значения энергии границ и релаксаций для межплоскостных расстояний. Показано, что граница сильно изменяет межплоскостные расстояния. Релаксации носят характер затухающих колебаний, постепенно уменьшаясь вглубь зерен.

Расчет энергии сегрегации атомов хрома на различных слоях железа показывает, что атомам хрома энергетически выгоднее накапливаться вблизи границы для обеих ГЗ: на первом от границы атомном слое согласно DFT-расчетам и на границе в соответствии с MS.

Получена энергия замещения железа хромом в малых концентрациях: для 1 атома Cr, для 2 атомов Cr в конфигурации ближайших соседей и в конфигурации вторых ближайших соседей. Отрицательная энергия формирования для всех трех конфигураций свидетельствует о термодинамической устойчивости дефектов. Полученная отрицательная энергия связи показывает, что между атомами действуют силы отталкивания, принуждая их равномерно распределиться по слою.

Расчеты, выполненные как DFT-, так и MS-методами указывают на накопление вакансий вблизи обеих границ.

Результаты расчета параметров взаимодействия на границах зерен могут быть использованы для расчета фазовых равновесий [25, 26] и ди-

намики формирования выделений вторых фаз на основе теории фазового поля [27].

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-11-00036, <https://rscf.ru/project/22-11-00036/>, Ульяновский государственный университет).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasko G.L., Olson G.B.* Effect of boron, carbon, phosphorus and sulphur on intergranular cohesion in iron // *Solid State Comm.* 1990. V. 76. P. 247–251.
2. *Zhang Y., Feng W.-Q., Liu Y.-L., Lu G.-H., Wang T.* First-principles study of helium effect in a ferromagnetic iron grain boundary: Energetics, site preference and segregation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2009. V. 267(18). P. 3200–3203.
3. *He B., Xiao W., Hao W., Tian Z.* First-principles investigation into the effect of Cr on the segregation of multi-h at the Fe $\Sigma 3$ (111) grain boundary // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 441. P. 301–305.
4. *Čak M., Šob M., Hafner J.* First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78(5).
5. *Xu Z., Tanaka S., Kohyama M.* Grain-boundary segregation of 3d-transition metal solutes in bcc Fe: ab initio local-energy and d-electron behavior analysis // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2019. V. 31. P. 115001.
6. *Mai H.-L., Cui X.-Y., Scheiber D., Romaner L., Ringer S.* The segregation of transition metals to iron grain boundaries and their effects on cohesion // *Acta Mater.* 2022. V. 231. P. 117902.
7. *Tikhonchev M., Muralev A., Svetukhin V.* MD simulation of atomic displacement cascades in random Fe–9 at % Cr binary alloy with twin grain boundaries // *Fusion Sci. Techn.* 2014. V. 66. P. 91–99.
8. *Caro A., Crowson D.A., Caro M.* Classical Many-Body Potential for Concentrated Alloys and the Inversion of Order in Iron-Chromium Alloys // *Phys. Rev. Letters.* 2005. V. 95. P. 075702.
9. *Zhang J., Liu W., Chen P., He H., He C., Yun D.* Molecular dynamics study of the interaction between symmetric tilt $\Sigma 5(210)$ [001] grain boundary and radiation-induced point defects in Fe–9Cr alloy // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.* 2019. V. 451. P. 99–103.
10. *Smidstrup S., Markussen T., Vancraeyveld P., Wellendorff J., Schneider J., Gunst T., Verstichel B., Stradi D., Khomyakov P., Vej-Hansen U., Lee M.-E., Chill S., Rasmussen F., Penazzi G., Corsetti F., Ojanperä A., Jensen K., Palsgaard M., 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.
11. *Setten M.J., Giantomassi M., Bousquet E., Verstraete M.J., Hamann D.R., Gonze X., Rignanese G.-M.* The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table // *Comp. Phys. Comm.* 2018. V. 226. P. 39–54.

12. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
13. *Methfessel M., Paxton A.* High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals // *Physical Review B*. 1989. V. 40. P. 3616–3621.
14. *Daw M.S., Baskes M.I.* Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. P. 6443–6453.
15. *Rapaport D.C.* The art of molecular dynamics simulation, 2nd edition. Cambridge University Press, 2004. 565 p.
16. *Ackland G.J., Mendelev M.I., Srolovitz D.J., Han S.W., Barashev A.V.* Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. S2629–S2642.
17. *Olsson P., Wallenius J., Domain C., Nordlund K., Malerba L.* Two-band modeling of α -prime phase formation in Fe–Cr // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 214119.
18. *Eich S. M., Beinke D., Schmitz G.* Embedded-atom potential for an accurate thermodynamic description of the iron–chromium system // *Comp. Mater. Sci*. 2015. V. 104. P. 185–192.
19. *Zheng H., Li X.-G., Tran R., Chen C., Horton M., Winston D., Persson K., Ong S.* Grain boundary properties of elemental metals // *Acta Mater*. 2020. V. 186. P. 40–49.
20. *Wang J., Madsen G., Drautz R.* Grain boundaries in bcc-fe: a density-functional theory and tight-binding study // *Modelling and Simulation in Mater. Sci. Eng*. 2018. V. 26. P. 025008.
21. *Sokolov J., Jona F., Marcus P.M.* Trends in metal surface relaxation // *Solid State Comm.* 1984. V. 49. P. 307–312.
22. *Blonski P., Kiejna A.* Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces // *Surface Sci*. 2007. V. 601. P. 123–133.
23. *Jin H., Elfimov I., Militzer M.* Study of the interaction of solutes with $\Sigma 5$ (013) tilt grain boundaries in iron using density-functional theory // *J. Appl. Phys*. 2014. V. 115. P. 093506.
24. *Olsson P., Domain D., Wallenius J.* Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 014110.
25. *Львов П.Е., Светухин В.В.* Влияние границ зерен на распределение компонентов в бинарных сплавах // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 2425–2434.
26. *Kamachali R.D.* A model for grain boundary thermodynamics // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 26728–26741.
27. *L'vov P.E., Sibatov R.T.* Phase-field model of grain boundary diffusion in nanocrystalline solids: Anisotropic fluctuations, anomalous diffusion, and precipitation // *J. Appl. Phys*. 2022. V. 132. P. 124304.