

硼在fcc-Fe晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究

徐攀攀 韩培德 张竹霞 张彩丽 董楠 王剑

**First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength**

Xu Pan-Pan Han Pei-De Zhang Zhu-Xia Zhang Cai-Li Dong Nan Wang Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 166401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210361

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210361>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

合金元素对钢中NbC异质形核影响的第一性原理研究

First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel

物理学报. 2017, 66(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.168101>

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

铜铁镁三掺铌酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2020, 69(5): 054205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191799>

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in  $\alpha$ -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

# 硼在 fcc-Fe 晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究\*

徐攀攀<sup>1)</sup> 韩培德<sup>1)†</sup> 张竹霞<sup>2)</sup> 张彩丽<sup>1)</sup> 董楠<sup>1)</sup> 王剑<sup>1)</sup>

1) (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学航空航天学院, 晋中 030600)

(2021 年 2 月 24 日收到; 2021 年 4 月 12 日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论计算了 B 在 fcc-Fe 的  $\Sigma 3(112)$ ,  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 9(114)$ ,  $\Sigma 9(221)$  和  $\Sigma 11(113)$  六种对称倾斜晶界的偏析行为, 从原子和电子层次揭示了 B 的偏析机制. 结果表明: B 更易偏析于  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界, 而在  $\Sigma 9(221)$ ,  $\Sigma 3(112)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界偏析的倾向较弱; B 优先占据配位数最大、五面体或六面体构型的位置; 拉伸实验和 Rice-Wang 热力学模型计算表明, B 在晶界的偏析可提高界面的结合能力; B 在  $\Sigma 9(114)$  晶界偏析后电子结构引起局部电荷密度增加导致的化学效应优于结构变化带来的不利影响, B-p 电子与 Fe-s 电子间的强相互作用提高了界面的结合能力. 本研究结果对 B 优化奥氏体不锈钢界面结构具有一定指导作用.

**关键词:** 奥氏体钢, 硼, 第一性原理, 偏析, 界面结合能力

**PACS:** 64.75.Op, 68.35.bd, 73.20.-r, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210361

## 1 引言

B 作为一种微合金化元素, 被称为钢中的维生素, 广泛应用于低合金高强钢、不锈钢和镍基合金等, 常被用来提高钢的淬透性<sup>[1-3]</sup>、增强中子吸收能力<sup>[4]</sup>、强化晶界、改善热塑性<sup>[5-8]</sup>等. B 在钢中溶解度极低, 故添加量很少, 其有益的作用归因于 B 在奥氏体晶界的偏析, 如 Takahashi 等<sup>[9]</sup>利用原子探针层析成像技术 (APT) 分析了不同热处理状态下含 Mo、B 低碳钢中 B 在奥氏体晶界的偏析行为, 发现钢的淬透性主要由奥氏体晶界的 B 偏析总量决定. Li 等<sup>[10]</sup>利用 APT 分析认为低碳合金钢中奥氏体晶界 B 的偏析与空位相关联. 虽然 APT 技术具有很高的灵敏度、分辨率, 但过量添

加 B 会形成硼化物, 导致 B 失效, 实际使用钢中由于硼含量很低, 且其分布区域极窄 (小于 1 nm), 往往难以检测到钢中 B 的晶界偏析量, 更难以解析偏析 B 所处的晶界结构类型. 第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 为从原子层次解析元素在材料中存在方式、作用机制提供了便利. 近年来, 研究者们利用第一性原理对原子在 Cu 基<sup>[11-15]</sup>、Fe 基<sup>[16,17]</sup>、Ni 基<sup>[18,19]</sup>等合金界面的偏析行为进行了研究, 如 B, C, S 和 P 等元素易在 fcc-Fe $\Sigma 5(210)$  晶界间隙偏析, S, P 和 C 会降低界面的结合能力, 而 B 元素则可提高界面结合能力<sup>[20]</sup>; Nb 和 V 原子在 bcc-Fe $\Sigma 3(111)$  晶界处偏析所引起的化学和力学效应可改善钢的韧性<sup>[21]</sup>; Cr 可抑制 H 原子向 fcc-Fe $\Sigma 3(111)$  晶界的偏聚<sup>[22]</sup>; B 易偏析于 fcc-Fe $\Sigma 5(210)$  晶界, 并不同程度抑制 Cr, Ni, Mn, Co 和

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51871159, U1860204) 和山西省自然科学基金 (批准号: 201801D221125) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hanpeide@126.com

Mo 元素在晶界的偏析<sup>[23]</sup>. 利用 Rice-Wang 热力学模型<sup>[24]</sup> 可分析合金元素对界面结合能力的影响<sup>[14,17,25–27]</sup>. 如, C 在 bcc-Fe $\Sigma$ 3(112),  $\Sigma$ 5(210),  $\Sigma$ 5(310) 晶界的偏析倾向是不同的, 均增强了界面的内聚力<sup>[17]</sup>; 氢原子易偏析于 W 的  $\Sigma$ 5(310) 晶界, 却使界面结合减弱<sup>[27]</sup>.

总体看 B 在奥氏体不锈钢中主要分布于晶界, 通常多晶材料的力学性能、耐腐蚀性与晶界结构密切相关, 晶界是热力学不稳定的结构缺陷, 合金元素的添加是改变晶界局部结构、化学性质的有效方法之一, 处于晶界的 B 对于晶界临近区域的原子结构有很大的影响, 很有必要对 B 在不同晶界结构中的偏析行为及对界面特性的影响进行系统分析. 奥氏体不锈钢中, 具有低界面能 ( $\Sigma$  ( $\Sigma \leq 29$ )) 的重合位置点阵具有较高稳定性, 尤以晶界占比最大的孪晶界面  $\Sigma$ 3,  $\Sigma$ 9 具有更高的耐腐蚀性, 此外低能的  $\Sigma$ 5,  $\Sigma$ 11 晶界尽管占比小, 也是不锈钢中常见的晶界结构<sup>[28,29]</sup>. 因此研究 B 在这些晶界的占位及偏析倾向, 对于充分发挥 B 在奥氏体不锈钢中的作用至关重要. 本文结合奥氏体不锈钢中已有晶界研究成果, 构建出  $\Sigma$ 3,  $\Sigma$ 5,  $\Sigma$ 9,  $\Sigma$ 11 等 fcc-Fe 对称倾斜晶界结构, 研究 B 原子在这些晶界的占位、偏析倾向及对 fcc-Fe 界面结合能力的影响, 以期对含 B 奥氏体不锈钢的成分优化设计提供理论指导.

## 2 计算方法与结构模型

### 2.1 计算方法

计算采用基于 DFT 的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包<sup>[30]</sup>, 其中交换关联能采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[31]</sup>, 并结合缀加投影平面波 (PAW) 方法<sup>[30]</sup>, 平面波截断能为 400 eV. 布里渊区则采用 Monkhorst-Pack 型 K 点网格进行划分, 具体的 K 点设置列于表 1. 为验证参数设

置的合理性, 先计算 fcc-Fe 的晶格常数, 结构优化后的晶格常数为 3.43674 Å, 与其他计算结果相近<sup>[23,32,33]</sup>. 本文选取 fcc-Fe 非磁性的奥氏体为模型, 故计算晶格常数与实验值 3.648 Å 存在一定偏差<sup>[34]</sup>. fcc-Fe 晶界结构的过剩体积 ( $\Delta V$ ) 反映界面原子体积相对于晶粒内部原子体积的增加量, 用于判定缺陷、元素偏析于晶界的程度, 根据文献<sup>[35]</sup>,  $\Delta V = \frac{V_{\text{GB}} - n_{\text{GB}}V_{\text{bulk/atom}}}{S}$ , 其中,  $V_{\text{GB}}$  是晶界超胞弛豫后的总体积,  $n_{\text{GB}}$  是晶界超胞中的原子数,  $V_{\text{bulk/atom}}$  是 fcc-Fe 块体结构中每个原子的体积,  $S$  是超胞结构对应的横截面积. 优化后结构模型用于体系晶界能、溶解能、偏析能、强化能等分析, 结构弛豫采用共轭梯度法, 固定晶胞体积和形状, 但完全放开所有原子位置. 能量收敛标准为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, 力收敛标准为每个原子的剩余力小于 0.01 eV/Å, 具体计算方法如下.

晶界能为<sup>[36]</sup>

$$\gamma_{\text{GB}} = \frac{E_{\text{GB}}^{\text{Fe}} - E_{\text{bulk/atom}}^{\text{Fe}} \times n_{\text{GB}}}{2S}, \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{GB}}^{\text{Fe}}$  是晶界超胞经弛豫后的总能量,  $E_{\text{bulk/atom}}^{\text{Fe}}$  是 fcc-Fe 块体结构中每个原子的体能量.

溶解能为<sup>[37]</sup>

$$E_{\text{B}}^{\text{sol}} = E_{\text{GB}}^{\text{Fe+B}} - E_{\text{GB}}^{\text{Fe}} - E^{\text{B}}, \quad (2)$$

式中,  $E_{\text{GB}}^{\text{Fe+B}}$  为含 B 晶界超胞的总能量,  $E_{\text{GB}}^{\text{Fe}}$  为不含 B 晶界超胞的总能量,  $E^{\text{B}}$  为真空 ( $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$  立方晶格) 中 B 原子的能量. 溶解能为负值且越小, 表明 B 原子越容易处于对应位点.

偏析能为<sup>[38]</sup>

$$E_{\text{seg}}^{\text{B}} = (E_{\text{GB}}^{\text{Fe+B}} - E_{\text{GB}}^{\text{Fe}}) - (E_{\text{bulk}}^{\text{Fe+B}} - E_{\text{bulk}}^{\text{Fe}}), \quad (3)$$

式中,  $E_{\text{GB/bulk}}^{\text{Fe+B}}$  是含 B 原子的晶界/块体结构的总能量,  $E_{\text{GB/bulk}}^{\text{Fe}}$  是不含 B 的晶界/块体结构的总能量. 溶质负的偏析能会引起晶界能量的降低.

表 1 fcc-Fe 的 CSL 晶界的结构特性

Table 1. Structural characteristics of calculated grain boundaries.

Grain boundaries	$\gamma_{\text{GB}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\Delta V/(\text{\AA}^3\cdot\text{\AA}^{-2})$	Angle/( $^{\circ}$ )	Numbers of atoms	Supercell dimensions/( $\text{\AA} \times \text{\AA} \times \text{\AA}$ )	$S/\text{\AA}^2$
$\Sigma$ 3(112)[110]	0.341	0.207	109.47	48	$4.86 \times 5.955 \times 17.037$	28.94
$\Sigma$ 5(210)[001]	1.661	0.762	53.13	76	$6.873 \times 7.685 \times 15.37$	52.82
$\Sigma$ 5(310)[001]	1.925	0.543	36.87	78	$5.434 \times 6.873 \times 21.736$	37.35
$\Sigma$ 9(114)[110]	1.546	0.771	141.06	68	$4.86 \times 10.31 \times 14.58$	52.54
$\Sigma$ 9(221)[110]	1.716	1.143	38.94	68	$4.86 \times 7.29 \times 20.62$	35.43
$\Sigma$ 11(113)[110]	0.559	0.499	129.52	88	$4.86 \times 8.06 \times 23.296$	39.17

间隙原子与表面和晶界化学作用的强弱可由其相应束缚能表示, 计算方法如下:

$$\Delta E_{GB} = E_{GB}^{Fe+B} - E_{GB}^{Fe} - E^{Fe}, \quad (4)$$

$$\Delta E_{FS} = E_{FS}^{Fe+B} - E_{FS}^{Fe} - E^{Fe}, \quad (5)$$

式中,  $E_{GB}^{Fe+B}$  和  $E_{FS}^{Fe+B}$  分别表示含 B 和不含 B 体系自由表面的总能量,  $E^{Fe}$  为真空 ( $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$  立方晶格) 中 Fe 原子的能量. 自由表面模型中 B 原子位置的选择与晶界结构模型相同.

基于 Rice-Wang 理论, 由  $\Delta E_{GB} - \Delta E_{FS}$  可得到强化能  $E_{str}$ , 用于分析 B 原子对界面结合强度的影响 [24,39]:

$$E_{str} = (E_{GB}^{Fe+B} - E_{GB}^{Fe}) - (E_{FS}^{Fe+B} - E_{FS}^{Fe}). \quad (6)$$

强化能负值代表 B 原子可提高界面强度.

为研究 B 原子对界面影响, 理论拉伸曲线先设定 1 个断裂平面, 并在该平面上引入预裂纹 [39-42], 对各种晶界的超胞进行单轴拉伸, 将超胞沿与晶界面平行的断裂平面分成 2 个晶块, 并将上下晶块沿  $z$  轴方向刚性隔开. 基于 Rose [43] 关于金属材料界面断裂普遍存在的分离能与断裂距离 ( $E_{seg}^x - x$ ) 关系理论, 拟合  $E_{seg}^x - x$  关系曲线, 做  $E_{seg}^x$  关于断裂距离  $x$  的一阶导数, 得到拉伸应力  $\sigma$  随断裂距离  $x$  的变化关系.

## 2.2 晶界结构模型

重合位置点阵模型 (CSL) 晶界的原子排列有序度用重合阵点数占原阵点数比重的倒数  $\Sigma$  表

示 [44-46],  $\Sigma$  值越小, 该 CSL 晶界中原子排列的有序度越高. 低  $\Sigma$  的 CSL 晶界的界面能较低. 基于弛豫后的 fcc-Fe 单胞构建出  $\Sigma 3$  等六种晶界结构, 自由表面的计算使用与晶界模型相同大小的晶胞. 以  $\Sigma 9(114)$  [110] 对称倾转晶界模型为例加以说明, 是 (114) 面以 [110] 晶向为旋转轴, 将两部分晶体旋转  $141.06^\circ$  所构成 (见表 1). 2 个晶体的叠加导致 2 个晶格的子晶格的位置重合, 距离太近的位点将被合并 [47]. 其他晶界结构特性见表 1.

图 1 为构建的  $\Sigma 3(112)$ ,  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 9(114)$ ,  $\Sigma 9(221)$  和  $\Sigma 11(113)$  六种晶界及其多面体间隙的结构模型, 图中标出了 B 在晶界处可能的偏析位置. 间隙位依据结构区分为四大类型, 分别填充蓝、黄、绿、红色, 代表四面体、五面体、六面体和八面体, 五面体又分为两种, 图 1(a)–(f) 中的数字 1–5 分别对应不同类型的间隙位. 如  $\Sigma 3(112)$  晶界的 3 个间隙位见图 1(g), 均为五面体间隙, 其中 1 号间隙位对应图 1(g) 五面体的第一种结构, 2, 3 号对应图 1(g) 五面体的第二种结构. 从图 1(b) 可看出,  $\Sigma 5(210)$  晶界有 5 个间隙位, 其中 1 号间隙位是图 1(g) 五面体的第一种结构, 2, 3 号是图 1(g) 五面体的第二种结构, 4, 5 号是八面体间隙. 图 1(c)–(f) 以此类推. 图 1(g) 是六种晶界所涉及四面体、五面体、六面体和八面体间隙位对应的结构模型.

表 1 获得了六种晶界的晶界能  $\gamma_{GB}$ 、过剩体积  $\Delta V$  和相关的结构参数. 可看出  $\Sigma 3(112)$  晶界

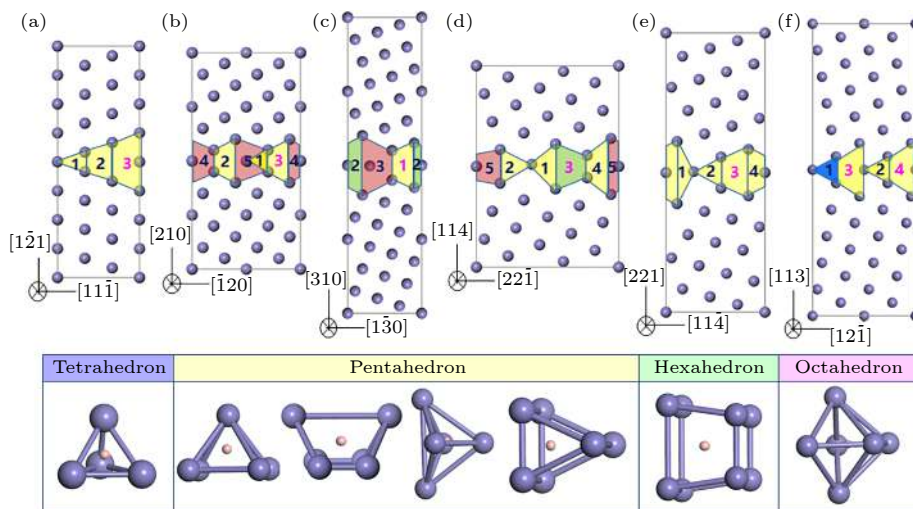


图 1 fcc-Fe 的 (a)  $\Sigma 3(112)$ , (b)  $\Sigma 5(210)$ , (c)  $\Sigma 5(310)$ , (d)  $\Sigma 9(114)$ , (e)  $\Sigma 9(221)$ , (f)  $\Sigma 11(113)$  晶界和 (g) B 所处间隙位的模型图  
Fig. 1. Schematic illustration showing (a)  $\Sigma 3(112)$ , (b)  $\Sigma 5(210)$ , (c)  $\Sigma 5(310)$ , (d)  $\Sigma 9(114)$ , (e)  $\Sigma 9(221)$ , (f)  $\Sigma 11(113)$  grain boundaries and (g) polyhedron interstices where B located.

的晶界能最低, 为  $0.341 \text{ J/m}^2$ , 过剩体积最小, 为  $0.207 \text{ \AA}^3/\text{\AA}^2$ , 说明该晶界的结构最紧凑、稳定. 其次是  $\Sigma 11(113)$  晶界, 晶界能和过剩体积比  $\Sigma 3(112)$  的值略大.  $\Sigma 5(210)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界的晶界能和过剩体积相近, 说明其紧凑性相近. 而  $\Sigma 9(221)$  晶界有相对较大的晶界能和过剩体积, 具有最开放的晶界结构.  $\Sigma 5(310)$  晶界虽具有较小的过剩体积, 但其晶界能最大.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 B 在晶界的偏析倾向

图 2 为 B 原子在六种晶界不同间隙位的溶解能  $E_B^{\text{sol}}$ , 可以看出 B 原子在  $\Sigma 3(112)$  晶界 3 种间隙位的溶解能差异较大, 在 2, 3 号间隙位溶解能为负值, 分别是  $-1.14$  和  $-6.63 \text{ eV}$ , 即 B 原子在 3 号间隙位要比 2 号更为稳定. B 原子在  $\Sigma 5(210)$  晶界最佳的稳定间隙位是 3 号位, 次稳定偏析位置是 2 号位; B 原子在  $\Sigma 5(310)$  晶界最佳的稳定析出间隙位是 1 号位. 结合表 1,  $\Sigma 9(114)$  与  $\Sigma 5(210)$  晶界有相近的晶界能和过剩体积, 它们对应的 B 原子的稳定存在间隙位的数量和溶解能数值很相近, 溶解能均为较小的负值. B 原子在  $\Sigma 9(114)$  晶界最佳的稳定析出间隙位是 3 号位, 溶解能为  $-8.02 \text{ eV}$ . 对于  $\Sigma 9(221)$  晶界, B 原子只有 1 个间隙位的溶解能为负值, 即 3 号位, 溶解能为  $-7.32 \text{ eV}$ . B 原子在  $\Sigma 11(113)$  晶界 2—4 号间隙位的溶解能均为负值, 其中 3, 4 号位的溶解能最小, 均为  $-6.27 \text{ eV}$ , 所以 B 原子在  $\Sigma 11(113)$  晶界有 2 个稳定析出间隙位. 后边所做的讨论, 均是针对 B 原子在这 6 个晶

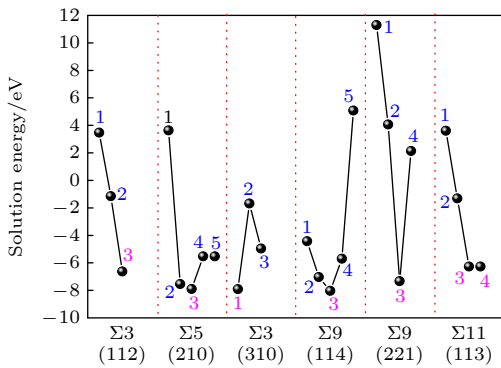


图 2 B 在 6 个晶界中不同间隙位置的溶解能

Fig. 2. The solution energies for B at different interstitial sites in the six studied grain boundaries.

界的稳定析出间隙位 (图 1(a)—(f) 晶界模型中以红色标注) 进行的. 结合表 1 对比, B 原子在各晶界溶解能的大小与晶界处可能的间隙位多面体的体积没有明显的相关性, 这与已有杂质偏析的研究结果类似<sup>[16,17,48,49]</sup>.

由上述 B 在 6 个晶界的稳定间隙位, 分析其偏析能  $E_{\text{seg}}^{\text{B}}$ . 图 3 为 B 原子在 6 个晶界对应的偏析能, B 原子在  $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界最佳的稳定偏析位的偏析能显著低于其在  $\Sigma 3(112)$ 、 $\Sigma 9(221)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界的偏析能, 表明这 3 个晶界捕获 B 原子的能力更强, 明显优于  $\Sigma 3(112)$  等 3 个晶界. B 原子在其他 3 个晶界偏析能分别为:  $\Sigma 9(221)(-3.86 \text{ eV}) < \Sigma 3(112)(-3.17 \text{ eV}) < \Sigma 11(113)(-2.81 \text{ eV})$ . 结合表 1 来看, 由于  $\Sigma 3(112)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界的晶界能和过剩体积都较小, 结构更紧凑, 所以奥氏体钢中晶界占比最大的  $\Sigma 3(112)$  晶界相比于  $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$ , 捕获 B 原子的能力较弱.

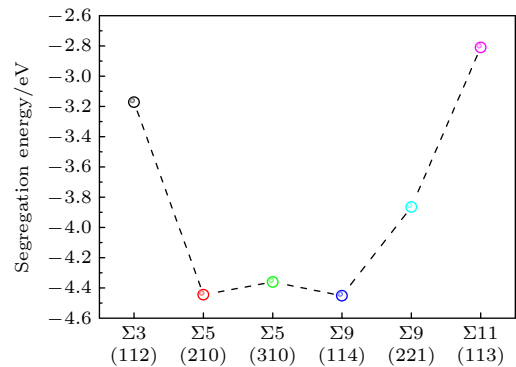


图 3 B 原子在 6 个晶界中最稳定的偏析位点上的偏析能  
Fig. 3. The segregation energies for B at the most stable segregation sites of the six studied grain boundaries.

图 4 给出了 B 原子在 6 个晶界相对稳定的偏析位的强化能  $E_{\text{str}}$ . 由于 B 原子在  $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 9(114)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界有 2 个相对稳定的析出位, 所以本部分对 B 原子在  $\Sigma 5(210)$  等 3 个晶界的 2 个稳定析出位均计算了强化能, 见图 4. 可以看出, B 原子在  $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 9(114)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界 2 个相对稳定析出位的强化能的数值接近. B 原子在 6 个晶界稳定偏析位的强化能均为负值, 说明 B 原子处于这些析出位时都能增强晶界的内聚能力、强化晶界, 这与目前已知的实验结果一致<sup>[50]</sup>. 对比发现, B 原子在  $\Sigma 9(114)$  晶界的强化能最低, 说明 B 原子对  $\Sigma 9(114)$  晶界的强化程度最强, 对  $\Sigma 9(221)$  晶

界的强化效果次之, 强化程度依次为:  $\Sigma 9(114) > \Sigma 9(221) > \Sigma 3(112) > \Sigma 5(210) > \Sigma 5(310) > \Sigma 11(113)$ . 结合图 3, 对于奥氏体钢, B 原子增强了易偏析  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界的结合能力, 同时也可改善晶界占比最大的  $\Sigma 3(112)$  晶界的结合能力, 该结果为 B 原子偏析于奥氏体不锈钢晶界对界面结合能力的研究提供了理论依据.

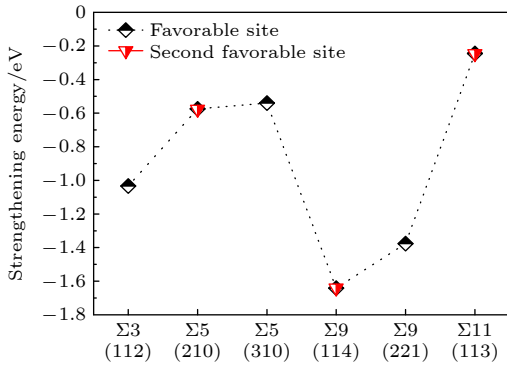


图 4 B 原子在 6 个晶界稳定偏析位的强化能

Fig. 4. The strengthening energies for B at the stable segregation sites of the six studied grain boundaries.

表 2 给出了 B 原子在各晶界最佳偏析位的多面体结构模型, 添加 B 原子前后的多面体的体积、B 原子与近邻 Fe 原子的键长, 及添加 B 原子导致的多面体体积增量和晶界能的变化量. 可以看出, B 原子稳定偏析位的局部区域原子构型涉及三种类型的多面体, 分别是一般五面体、六面体和三棱柱 (特殊五面体). B 原子在  $\Sigma 3(112)$ 、 $\Sigma 5(210)$ 、 $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(221)$  晶界稳定偏析位的局部区域原子构型属于同一类型, 都是相对不规则的一般五面体结构;  $\Sigma 11(113)$  晶界对应的也是五面体结构,

是规则的三棱柱结构. 而 B 原子在  $\Sigma 9(114)$  晶界稳定偏析位的局部区域原子构型是六面体, 该构型所对应的初始体积最大. 结合图 2, B 原子在各晶界最稳定的偏析位具有最大配位数, 且是五面体或六面体的构型, 与常规块体结构中八面体构型的间隙不同. 对比添加 B 原子前后的偏析位多面体的体积, 发现当 B 原子处于最稳定的偏析位时, 晶界处都发生不同程度的晶格膨胀, 对应的晶界处的层间距均增大, 说明 B 原子的偏析所引起的结构弛豫作用 (机械变形) 削弱了晶界的内聚力. B 原子偏析可提高体系晶界的结合强度, 即化学效应的贡献大于力学效应影响的结果.

计算结果表明, B 原子在稳定偏析位的析出位置接近多面体的重心, 与最近邻 Fe 原子的 B-Fe 键长保持在 1.95—2.09 Å 之间. B 原子在  $\Sigma 9(114)$  晶界的稳定偏析位对应的多面体具有更大空间, 并且配位数是 8; 而在其他 5 个晶界的稳定偏析位具有相同的配位数为 6. 与块体中 B 原子的配位原子数目 6 相比, 其在晶界偏析时的配位原子数目没有减少. 由表 2 加 B 原子引起的各种晶界能的变化量均为负值, 说明 B 原子的晶界偏析使所处晶界的晶界能降低, 提高了晶界结构的稳定性.

### 3.2 B 偏析对界面结合能力的影响

图 5 给出了晶界加 B 原子前后对各晶界拉伸获得的抗拉强度曲线, 曲线的峰值对应其理论抗拉强度  $\sigma_{\max}$ . 可以看出,  $\Sigma 5(310)$  晶界的理论抗拉强度最大,  $\Sigma 11(113)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界次之, 然后是  $\Sigma 5(210)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界,  $\Sigma 3(112)$  晶界的理论抗

表 2 B 原子在各晶界最佳偏析位的多面体结构模型、添加 B 原子前后的多面体的体积和体积增量、B 原子与近邻 Fe 原子的键长, 以及引起晶界能的变化量

Table 2. The local atomic configurations of the stable segregation sites, the volume and volume increment of the polyhedron without and with B, the bond length between B and neighboring Fe atoms, and the change of grain boundary energy caused by B segregation when B at the stable segregation sites.

		$\Sigma 3(112)$	$\Sigma 5(210)$	$\Sigma 5(310)$	$\Sigma 9(221)$	$\Sigma 9(114)$	$\Sigma 11(113)$
Polyhedron of favorable interstitial sites							
Volume of polyhedron/ $\text{\AA}^3$	$V_{\text{pure Fe}}$	5.80	4.73	5.41	5.03	13.90	6.01
	$V_{\text{with B}}$	7.67	4.91	5.75	5.16	15.09	6.06
	$V_{\text{with B}} - V_{\text{pure Fe}}$	1.88	0.18	0.34	0.13	1.20	0.04
Bond length of Fe-B/ $\text{\AA}$	Fe <sub>1</sub> -B	2.04	2.17	2.15	2.13	2.09	1.98
	Fe <sub>2</sub> -B	2.84	2.03	2.06	2.02	2.22	1.95
The change of grain boundary energy / $(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$		-14.90	-8.72	-11.50	-31.10	-25.00	-5.02

拉强度最小. 添加 B 原子之后, 可以看出, 除  $\Sigma 5(310)$  晶界外, 界面含 B 后均可提高晶界的理论抗拉强度值, B 对  $\Sigma 9(221)$  晶界强度的影响最明显, 理论抗拉强度增加了 16%. 这应该与  $\Sigma 9(221)$  晶界有最大的过剩体积相关, 而  $\Sigma 3(112)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界结构紧凑, 对比来看该晶界理论抗拉强度增量相对较少. 与其他 5 个晶界不同, B 原子偏析对  $\Sigma 5(310)$  晶界的拉伸强度有一定的减弱, 结合表 1,  $\Sigma 5(310)$  晶界具有最大的晶界能, 晶界失配度最大, 相对稳定性较弱, 以上因素造成 B 原子偏析使  $\Sigma 5(310)$  晶界拉伸强度降低. 6 个晶界的断裂能的变化规律与理论抗拉强度一致, 除  $\Sigma 9(114)$  晶界的分离特征长度基本不变, B 原子处于晶界后, 其他 5 个晶界的分离特征长度都减小,  $\Sigma 3(112)$  晶界减少的最多.

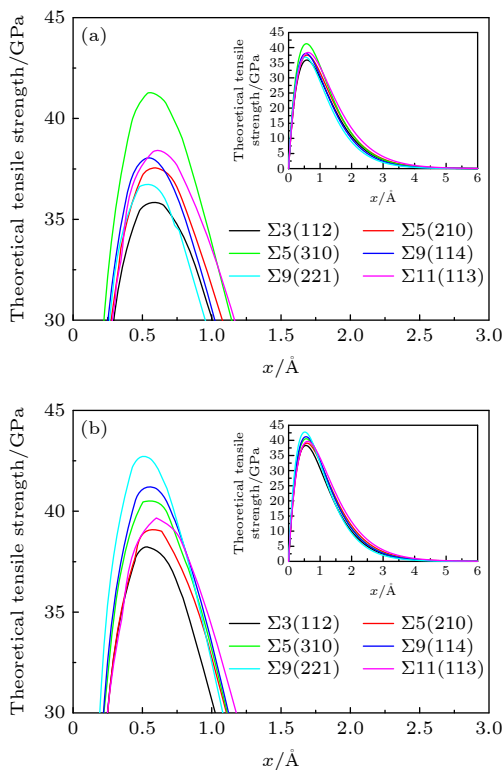


图 5 添加 B 原子前后 6 个晶界的抗拉强度曲线  
Fig. 5. Tensile strength curves of the six studied grain boundaries without and with B.

$\Sigma 9$  晶界属于  $\Sigma 3^n$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) 类型晶界,  $\Sigma 3$  和  $\Sigma 9$  晶界在奥氏体不锈钢中占比很高, 因为 B 原子在  $\Sigma 9(114)$  晶界易偏析且强化晶界, 故本部分以  $\Sigma 9(114)$  晶界为研究对象, 计算其电荷密度及态密度. 图 6 给出了添加 B 原子前、后  $\Sigma 9(114)$  晶界的电荷密度图, 对比发现, 尽管 B 原子偏析使  $\Sigma 9(114)$  晶界处上下层的 Fe 原子之间的距离由偏析前的

2.57 Å 增加到偏析后的 3.04 Å, 但晶界处原子电荷得到补充, 晶界处原来的电荷低密度区域消失, 而晶胞内的电荷密度几乎没有变化.

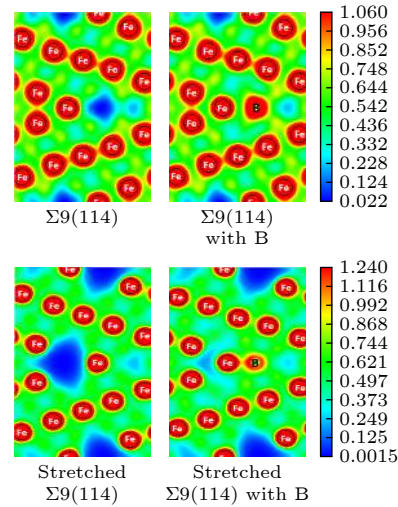


图 6 添加 B 原子前后,  $\Sigma 9(114)$  晶界体系 (a) 未形变及 (b) 均匀拉伸 12% 变形量后的电荷密度图  
Fig. 6. The charge density of (a) undeformed and (b) 12% tensile deformed  $\Sigma 9(114)$  grain boundary without and with B.

图 6 给出了添加 B 原子前后,  $\Sigma 9(114)$  晶界体系均匀拉伸 12% 变形量后晶界的电荷密度图. 可以发现, 经过 12% 的拉伸形变后, 无 B 晶界处原来的电荷低密度区域明显扩大, 说明晶界处是材料结构的最薄弱处, 随变形量的增加材料将在晶界界面处发生断裂. 而晶界含 B 后, B 原子在晶界间隙位的偏析使得晶界处的电荷分布区域发生了变化, 尤其形变后的晶界结构仍保持完整, 且 B 原子使得周围的电荷密度增多、晶界的抗拉能力明显增强. 晶内的电荷密度变化不大, 晶界处较大空隙处开始出现电荷低密度区, 这说明 B 原子偏析前后的断裂面均通过晶界中心面. 基于 Rice-Wang 热力学模型, 计算出 B 原子偏析前后  $\Sigma 9(114)$  晶界的断裂能, 由 5.696 J/m<sup>2</sup> 增大到 6.032 J/m<sup>2</sup>, 与拉伸曲线得到的断裂能数值 (5.732 J/m<sup>2</sup> 和 6.047 J/m<sup>2</sup>) 基本一致. 综上, 该结果为 B 偏析于晶界后对界面结合能力的影响给出了直观的认识.

图 7 给出了添加 B 原子前后  $\Sigma 9(114)$  晶界的总态密度图, 以及 B 原子附近的 Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub> 原子 (标号与表 2 相同) 和 B 原子的分波态密度图. 从添加 B 原子前后  $\Sigma 9(114)$  晶界的总态密度图可以看出, 总态密度主要来源于 Fe-d 电子贡献, B 偏析到晶界对总态密度无明显的影响, 但是使费米能级附近的峰值高度下降, 总态密度略向低能方向偏移, 使

体系更加稳定. 从分波态密度来看, B-s 电子的贡献主要来源于费米能级以下-9 eV 至-8 eV 区域, B-p 电子主要来源于-7—1 eV 区域, 使得紧邻的 Fe-s、Fe-p 电子态在-10 eV 至-7 eV 能量范围的态密度有所升高且区域明显变宽, Fe-d 尤其是 Fe<sub>2</sub>-d 电子态在费米能级附近的态密度明显升高. 这说明 Fe 电子的自由度更强, 离域性变大, 与 B 原子成键的程度增强. 另 B-p 电子与 Fe-s 特别是 Fe<sub>2</sub>-s 电子的态密度峰形一致, 说明 B-p 和 Fe-s 电子之间存在轨道杂化. 综上, 偏析的 B 原子和 Fe<sub>1</sub>、Fe<sub>2</sub> 原子之间的电荷富集, 提高了 B、Fe 原子间的化学键合强度, 有利于 B 与邻近区域原子的结合.

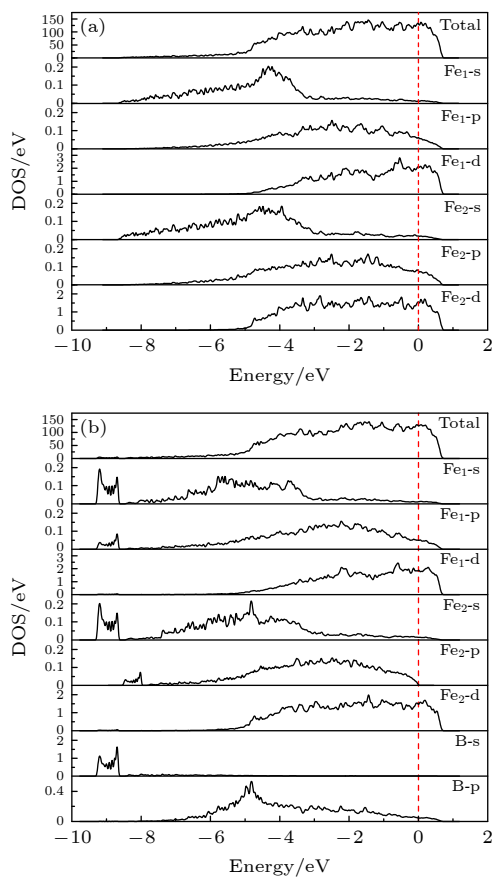


图 7 (a) 未添加 B 原子和 (b) 添加 B 原子  $\Sigma 9(114)$  晶界的总态密度图, 以及 B 原子附近 Fe<sub>1</sub>、Fe<sub>2</sub> 和 B 原子的分波态密度图

Fig. 7. The total density of states (TDOS) of  $\Sigma 9(114)$  grain boundary without and with B atom, correspond to (a) and (b) respectively, and the projected density of states (PDOS) of Fe atoms in the vicinity of B atom (Fe<sub>1</sub> and Fe<sub>2</sub>) and B atom.

## 4 结 论

基于密度泛函理论研究了 B 在面心立方铁中

$\Sigma 3(112)$ ,  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 9(114)$ ,  $\Sigma 9(221)$  和  $\Sigma 11(113)$  六种低能晶界的偏析及界面特性, 结论如下:

1) B 更倾向偏析于  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界, 在  $\Sigma 9(221)$ ,  $\Sigma 3(112)$  和  $\Sigma 11(113)$  晶界偏析的倾向较弱, 结合晶界过剩体积来看, 过剩体积越小, 结构越紧凑, B 偏析的倾向越小; 奥氏体钢中 B 不易在晶界占比最大的  $\Sigma 3(112)$  偏析, 更倾向于在晶界相对宽松的  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  和  $\Sigma 9(114)$  晶界偏析, B 在这些晶界的偏析均有利于提高界面的结合能力.

2) B 易优先占据界面处配位数大的五面体或六面体构型位置, 对比加 B 原子前后的偏析位多面体体积, 晶界处均发生了不同程度的晶格膨胀、晶界处层间距增大, 削弱了晶界的内聚力. 从奥氏体钢中晶界占比次之的  $\Sigma 9(114)$  晶界来看, B-p 电子与 Fe<sub>2</sub>-s 电子间的强相互作用使界面的结合能力得到提高, 抑制了结构变化带来的不利影响, 即 B 处于晶界后化学效应的贡献大于力学效应.

3) 通过对不同晶界的拉伸变形, 发现 B 原子处于晶界后使得周围的电荷密度增加, 使晶界处原子间结合能力增强, 拉伸强度得到提高. 尤其奥氏体钢中占比最大的  $\Sigma 3(112)$ 、 $\Sigma 9(114)$  晶界结合能力得到了提升.

## 参考文献

- [1] Ma S, Pan W, Xing J, et al. 2017 *Mater. Chem. Phys.* **199** 356
- [2] Naderi M, Ketabchi M, Abbasi M, et al. 2010 *Steel Res. Int.* **81** 216
- [3] Ghali S N, El-Faramawy H S, Eissa M M 2012 *J. Miner. Mater. Char. Eng.* **11** 995
- [4] Jones R B, Younes C M, Heard P J, et al. 2002 *Acta Mater.* **50** 4395
- [5] Zarandi F, Yue S 2006 *Metall. Mater. Trans. A* **37** 2316
- [6] López-Chipres E, Mejía I, Maldonado C, et al. 2007 *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **460/461** 464
- [7] Mejía I, Bedolla-Jacuinde A, Maldonado C, et al. 2011 *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **528** 4468
- [8] Deva A, Jha B K, Mishra N S 2011 *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **528** 7375
- [9] Takahashi J, Ishikawa K, Kawakami K, et al. 2017 *Acta Mater.* **133** 41
- [10] Li Y, Ponge D, Choi P, Raabe D 2015 *Scripta Mater.* **96** 13
- [11] Wang B, Zhang J M, Lu Y D, et al. 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016601 (in Chinese) [王博, 张健民, 路彦冬, 等 2011 物理学报 **60** 016601]
- [12] Meng F S, Li J H, Zhao X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 237102 (in Chinese) [孟凡顺, 李久会, 赵星 2014 物理学报 **63** 237102]
- [13] Li Y, Korzhavii P A, Sandström R, et al. 2017 *Phys. Rev.*

- Mater.* **1** 070602
- [14] Huang Z, Chen F, Shen Q, et al. 2018 *Acta Mater.* **148** 110
- [15] Huang Z, Chen F, Shen Q, et al. 2019 *Acta Mater.* **166** 113
- [16] Du Y A, Ismer L, Rogal J, et al. 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144121
- [17] Wang J, Janisch R, Madsen G K H, et al. 2016 *Acta Mater.* **115** 259
- [18] Razumovskiy V I, Lozovoi A Y, Razumovskii I M 2015 *Acta Mater.* **82** 369
- [19] Bentría E L T, Lefkaier I K, Bentría B 2013 *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **577** 197
- [20] Wu R, Freeman A J, Olson G B 1994 *Science* **265** 376
- [21] Shang J X, Wang C Y 2001 *J. Phys.-Condens. Mat.* **13** 9635
- [22] He B, Xiao W, Hao W, et al. 2013 *J. Nucl. Mater.* **441** 301
- [23] Li Y, Han C, Zhang C, et al. 2016 *Comp. Mater. Sci.* **115** 170
- [24] Rice J R, Wang J S 1989 *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **107** 23
- [25] Zhang Y, Lü G H, Deng S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华 2006 物理学报 **55** 2901]
- [26] Wang X Z, Lin L B, He J, et al. 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077104 (in Chinese) [王晓中, 林理彬, 何捷, 等 2011 物理学报 **60** 077104]
- [27] Zhou H, Jin S, Zhang Y, Lu G 2011 *Prog. Nat. Sci.* **21** 240
- [28] Shi F, Tian P C, Jia N, et al. 2016 *Corros. Sci.* **107** 49
- [29] Mahjoub R, Laws K J, Stanford N, Ferry M 2018 *Acta Mater.* **158** 257
- [30] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [32] Häglund J, Guillermet A F, Grimvall G, et al. 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11685
- [33] Jiang D E, Carter E A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214103
- [34] Basinski Z S, Hume-Rothery W, Sutton A L 1955 *Proc. R. Soc. Lond. A* **229** 459
- [35] Bean J J, McKenna K P 2016 *Acta Mater.* **110** 246
- [36] Tran R, Xu Z, Zhou N, et al. 2016 *Acta Mater.* **117** 91
- [37] Yang Y, Ding J, Zhang P, et al. 2019 *Nucl. Instrum. Meth. B* **456** 7
- [38] Lejček P 2010 *Grain Boundary Segregation in Metals* (Berlin: Springer Science & Business Media) p51
- [39] Zhang S, Kontsevoi O Y, Freeman A J, et al. 2011 *Acta Mater.* **59** 6155
- [40] Wu X, You Y W, Kong X S, et al. 2016 *Acta Mater.* **120** 315
- [41] Tian Z X, Yan J X, Xiao W, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144114
- [42] Yamaguchi M, Shiga M, Kaburaki H 2005 *Science* **307** 393
- [43] Rose J H, Smith J R, Ferrante J 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1835
- [44] Warrington D H 1975 *J. Phys. Colloques* **36** C4-87
- [45] Brokman A, Balluffi R W 1981 *Acta Metall.* **29** 1703
- [46] Scholz F 1997 *J Solid State Electrochem* **1** 117
- [47] Zheng H, Li X, Tran R, et al. 2020 *Acta Mater.* **186** 40
- [48] Hatcher N, Madsen G K H, Drautz R 2014 *J. Phys. Condens. Mat.* **26** 145502
- [49] Rhodes N R, Tschopp M A, Solanki K N 2013 *Model. Simul. Mater. Sc.* **21** 035009
- [50] Bai J, Cui Y, Wang J, et al. 2018 *Metals* **8** 497

# First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength\*

Xu Pan-Pan<sup>1)</sup> Han Pei-De<sup>1)†</sup> Zhang Zhu-Xia<sup>2)</sup> Zhang Cai-Li<sup>1)</sup>  
Dong Nan<sup>1)</sup> Wang Jian<sup>1)</sup>

1) (*College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*College of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China*)

( Received 24 February 2021; revised manuscript received 12 April 2021 )

## Abstract

Boron, a commonly used microalloying element in steel, is distributed mainly at the grain boundary of stainless steel and plays an important role in regulating the mechanical, corrosion resistance and grain boundary structure of stainless steel. Owing to the small amount of boron added into the steel, it is difficult experimentally to detect the traces of boron segregation at the grain boundary, not to mention analyzing the structural characteristics of the boron segregation grain boundary. First-principles density functional theory (DFT) provides convenience in analyzing the existence mode and mechanism of boron in austenitic steel from the atomic level. Combining with the actual grain boundary structure types in austenitic stainless steel, Fcc-Fe  $\Sigma 3(112)$ ,  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 9(114)$ ,  $\Sigma 9(221)$  and  $\Sigma 11(113)$  symmetric tilt grain boundaries are constructed based on DFT, and the segregation behaviors of boron atoms at the six grain boundaries are studied to reveal the segregation mechanism from the atomic and electronic level. The results show that boron segregation occurs mostly at  $\Sigma 5(210)$ ,  $\Sigma 5(310)$  and  $\Sigma 9(114)$  grain boundaries, while a relatively weak segregation tendency is observed at  $\Sigma 9(221)$ ,  $\Sigma 3(112)$  and  $\Sigma 11(113)$  grain boundaries; boron atom preferentially occupies the pentahedral or hexahedral segregation position with the largest coordination number; the interface adhesive strength at grain boundaries is improved by the segregation of boron according to the tensile test, which complies with the calculation results of Rice-Wang thermodynamic model; the chemical effect caused by the increase of local charge density after boron segregation at  $\Sigma 9(114)$  grain boundary outstrips the adverse effect of structural changes, and the strong interaction between B-p electrons and Fe-s electrons improves the interface adhesive strength. The results provide a reference for using boron to optimize the interface structure of austenitic stainless-steel.

**Keywords:** austenite steel, boron, first-principles, segregation, interface adhesive strength

**PACS:** 64.75.Op, 68.35.bd, 73.20.-r, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210361

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51871159, U1860204) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 201801D221125).

† Corresponding author. E-mail: [hanpeide@126.com](mailto:hanpeide@126.com)