# Введение

Большинство современных конструкционных или функциональных материалов так или иначе состоят из соединений железа с легирующими элементами. К примеру, любая сталь содержит в своей основе соединение железа с углеродом. Не нужно говорить, что стали очень распространены в современном мире как конструкционные материалы, в медицине или ракетостроении, в ядерной энергетике. Применяемые в настоящее время коррозионностойкие и жаропрочные стали разделяют в зависимости от их структуры. Хромистые стали мартенситного и ферритно-мартенситного классов с содержанием углерода от 0,10 до 0,45%, хрома от 5 до 13% обладают повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с чистым железом. Существует достаточно много методов защиты от коррозионного воздействия среды. Это и покрытие лаками, красками, другими металлами и создание инертной атмосферы, и оксидирование или фосфатирование поверхности. Легируя сталь хромом можно получить коррозионно стойкую (нержавеющую) сталь. Такая сталь обладает большей устойчивостью к коррозионному воздействию кислорода потому, что атомы хрома окисляются сильнее чем атомы железа.

Известно, что в присутствии кислорода или кислородной атмосферы, железо окисляется []. В случае, когда кислород и железо начинают взаимодействовать, кислород «отбирает» электроны у железа, тем самым окисляя его. Железо при этом переходит в состояние . Такое соединение железа и кислорода устойчиво. Когда же имеется более сложная система, типа атмосферы кислорода и чистой поверхности железа, то коррозионное воздействие становится более сложным. Кислород окисляет поверхность, создавая первичный оксид, при этом, так как соединение железо-кислород в приповерхностной зоне уже создано, то происходит пассивация поверхности, т.е. поверхность становится защитной. Строго говоря железо не прекращает окисляться, а процесс замедляется сам по себе и в игру вступает явление диффузии. Кислород, диффундируя вглубь материала находит еще не окисленные атомы железа под поверхностью, так оксид растет внутрь. При высоких температурах (𝑇> 570 °𝐶) формируется оксидная пленка, содержащая три основных устойчивых оксида: 𝐹𝑒𝑂 (вюстит), 𝐹𝑒3𝑂4 (магнетит) и 𝐹𝑒2𝑂3 (гематит).

Как было сказано ранее, легирование стали хромом повышает коррозионную стойкость. Это происходит потому, что на поверхности

Дополнительное легирование алюминием позволяет еще больше повысить коррозионную стойкость []. На поверхности образовывается устойчивый слой α-Al2O3, а не Cr2O3

В работах [] проводились исследования по окислению ферритно-мартенситных сталей HT9, T91 при температуре 500˚С и концентрации кислорода на уровне 25 масс.% и 2 масс.% (для стали HT9) и 25 ppb и 2 ppm (для стали T91). После выдержки в 505 часов на образцах формировался стабильный оксидный слой. В зависимости от концентрации кислорода формировался оксидный слой разной толщины. Концентрация растворенного кислорода играет роль в характере окисления. В случае выдержки в кислородной среде с концентрацией 25 масс.% (25 ppb) формировался двухслойный оксид состоящий из обогащенного Fe внешнего слоя магнетита и внутреннего слоя оксида хрома, состоящего из шпинели и феррита. На тех образцах сталей, которые выдерживались в среде 2 масс.% (2 ppm) кроме этого формировался слой гематита.

Похожие результаты были получены в работе [] где окислялись стали HCM12A и NF616. После выдержки в кислородной среде при 500˚С внешний слой содержал только Fe3O4, тогда как внутренний слой содержал смесь Fe3O4 и FeCr2O4.

Прямые испытания роста и стабильности защитных покрытий требуют использования сложного оборудования и значительного времени, а также значительных финансовых затрат. В связи с этим, для оценки свойств покрытий широко применяются методы аналитического и численного моделирования. Одним из возможных методов исследования процесса образования и роста оксида на атомарном уровне является использование методов компьютерного моделирования. Такие методы имеют ряд преимуществ перед классическими экспериментами. Так, имеется возможность контроля всех параметров системы (от температуры до зарядов отдельных атомов), возможно наблюдать начальные стадии окисления, а также дешевизна исследований, что является основополагающим фактором, в современной науке.

В работе [] проводился эксперимент по окислению чистого железа с различными ориентациями (100, 110, 111) при температурах 300˚К (≈26 ˚С) и 900˚К (≈620˚С) в течении 1000 пс (1 нс). На ранних стадиях окисления Fe с ориентациями <100>, <110> и <111> преобладает перенос кислорода внутрь через междоузельные участки, что приводит к нестехиометрическим () оксидам. Авторы наблюдали утолщение железной решетки при перемещении кислорода внутрь нее. По мере того, как нестехиометричность оксида растет, прохождение кислорода внутрь замедляется, а движение железных катионов к поверхности увеличивается.

Похожие результаты по окислению чистого железа были получены в работе []. Установлено, что скорость роста оксидного слоя зависит логарифмически от времени, причем предельная толщина составляет от 1 до 2 нм в зависимости от ориентации кристалла. Стехиометрия оксидного слоя, образовавшегося при комнатной температуре, свидетельствует о наличии нестехиометрического оксидного слоя, состоящего из двух фаз: поверхностного слоя FexOy с и объемным слоем с ≈ 0,7-0,8. Обнаружено, что это непосредственно связано с распространением роста оксида сквозь тонкую пленку.

В работе [] авторы проводили исследование по окислению молекулами воды поверхности систем чистого ГЦК железа и системы железо – хром. Расчеты выполнялись с помощью DFT методов, и как следствие, размер ячейки был мал. Температура моделирования 561 ˚К ≈ 287 ˚С. Общее время моделирования составило 1 пс. Поверхностная структура системы Fe-Cr отличается от структур системы чистого железа из-за высокой концентрации O, OH и H2O вокруг атомов хрома, что свидетельствует о сильной связи Cr-O. На поверхности системы Fe-Cr было замечено увеличение концентрации атомов хрома, а также атомов кислорода, что говорит о том, что пленка становится защитной.

# Методология

В соответствии с существующей проблемой, поставлена задача: «Как кислород взаимодействует с железом с легирующими добавками?». Такую задачу следует разбить на подзадачи:

1. Молекулярно-статическое моделирование взаимодействия кислорода с железом. Такое моделирование позволяет просчитать энергии связи различных легирующих элементов с кислородом и железом, а также энергию диссоциации молекул кислорода при подлете к поверхности и пронаблюдать прохождение отдельных атомов кислорода по решетке железа. Такое моделирование позволяет найти конфигурацию атомной системы с минимальной энергией при 0˚К;
2. Молекулярно-динамическое моделирование образования и роста оксидной пленки. Такой метод позволит исследовать эволюцию роста оксида при определенной температуре на поверхности железа.

Моделирование диссоциации молекул кислорода над поверхностью проводилось методом протяжки, т.е. над поверхностью железа размером 30x30x38 Å на расстоянии ≈6 Å создавалась молекула кислорода *O2*. На каждом шаге моделирования нижний атом молекулы сдвигался по направлению уменьшения оси *z* на расстояние 0.1 Å, после этого энергия системы минимизировалась. Таким образом, один из атомов «тянулся» к поверхности, второй же атом «подтягивался» к первому. Для моделирования использовался потенциал ReaxFF с поддержкой *Fe/O* [].

Для моделирования прохождения кислорода по решетке железа над поверхностью железа с размерами 30x30x38 Å на расстоянии 2 Å создавался атом кислорода *O*. Перед каждым шагом минимизации энергии системы атом сдвигался вниз по оси *z* на расстояние 0.1 Å. Для моделирования использовался тот же самый потенциал, как и в предыдущем случае.

Для расчетов по окислению поверхности использовался метод молекулярной динамики с алгоритмом Верле с шагом 1 фс. Для моделируемых систем создавалась ячейка, которая заполнялась атомами, далее некое количество атомов удалялось, тем самым создавая поверхность, над поверхностью находился вакуум, в классическом его понимании. В ячейке по осям *x* и *y* устанавливались периодические границы для имитации бесконечной поверхности. Нижние 2 слоя по оси *z* закреплялись, так обеспечивалась имитация существования «балка» (бесконечного материала под поверхностью). Каждые 4 пс над поверхностью создавались молекулы кислорода, которым придаются начальные импульсы, случайно направленные в пространстве и имеющие величины, генерируемые в соответствии с распределением Больцмана при температуре моделирования. Строго говоря, в используемой модели плотность кислорода оказывается значительно выше, чем в реальности, но поскольку молекулы кислорода взаимодействуют с поверхностью железа строго индивидуально, использование высоких концентраций кислорода в газовой фазе является просто способом ускорить кинетику окисления, практически не влияя на физику процесса.

Для расчетов использовался полуэмпирический потенциал ReaxFF который дает возможность моделировать системы с наличием *Fe/Cr/O/Al* []. Температура моделирования составляла 650˚C. Для поддержания температуры и первоначального нагрева системы использовался термостат Берендсена. Общее время моделирования составляло 200 пс.

Для обработки полученных результатов использовалась программа Ovito, которая позволяет работать с выходными форматами пакета молекулярной динамики LAMMPS.

# Результаты и обсуждения

## Диссоциация молекулы кислорода

Прежде всего были проведены расчеты зависимости энергии молекулы кислорода от расстояния до свободной поверхности кристаллита железа типа (001). Поскольку молекула кислорода может иметь различные ориентации, в расчетах были использованы молекулы с тремя различными ориентациями относительно поверхности: диагональной, горизонтальной и вертикальной. Все остальные ориентации – это всевозможные комбинация указанных ранее ориентаций.

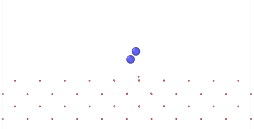


Рисунок - Молекула кислорода в процессе подлета к поверхности. Красным выделены атомы железа, синим – кислорода.

В процессе моделирования один из атомов молекулы последовательно сдвигается в направлении поверхности железа, тогда как на подвижность второго атома кислорода ограничений не накладывается.

При достижении поверхности молекула диссоциирует и инкорпорируется в кристаллит железа, что сопровождается резким уменьшением энергии системы. При дальнейшем протягивании атома кислорода (уже потерявшего второй атом из молекулы, который остался вблизи поверхности) наблюдается периодическое изменение энергии, связанное со смещением атомов матрицы вблизи траектории перемещаемого атома кислорода со своих позиций. Кислород, движется по решетке по октаэдрическим позициям.

Также проводилось исследование на предмет связи кислорода с атомом хрома и с алюминием. Создавалась ячейка из железа со свободной поверхностью. Внутри ячейки помещался атом кислорода на глубине, порядка 20 Å, на поверхности помещался атом хрома, система минимизировалась. Полная энергия такой системы составила . Далее, атом кислорода помещался на поверхность рядом с хромом. Полная энергия такой системы составила , что на меньше. В случае алюминия энергии были и , что меньше на меньше. В обеих случаях (хром-кислород, алюминий-кислород) энергия, когда кислород находится рядом с хромом или алюминием, становится ниже, а это значит, что атому кислорода выгоднее находиться рядом с хромом.

# Окисление поверхности

Молекулы кислорода попадая в расчетную ячейку, движутся хаотично в свободном пространстве до тех пор, пока не сталкиваются с поверхностью металла. В редких случаях наблюдется отражение молекул от поверхности, но как правило происходит довольно эффективный захват молекул. Хотя железо является основным компонентом коррозионно стойких сталей, последние содержат также значительное количество хрома. Поэтому в работе были проведено изучение влияние содержания хрома и алюминия (как возможного легирующего агента в приповерхностной зоне) в стали на эффективность окисления границы металла с внешней средой.

Качественно картина адсорбции атомов кислорода выглядит следующим образом: при столкновении с поверхностью молекулы кислорода диссоциируют на атомарный кислород, а образовавшиеся ионы кислорода преимущественно накапливаются в приповерхностных слоях металла. Согласно результатам моделирования, сначала атомы кислорода заполняют октаэдрические пустоты в решетке железа, образуя структуры типа вюстита (FeO). Однако при заполнении кислородом нескольких приповерхностных монослоев железа наблюдаются два четко выраженных эффекта. Прежде всего, в двух-трех верхних монослоях железа нарушается кристаллический порядок и поверхность выглядит скорее аморфной, чем кристаллической (рисунок).

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |
| в | |

Рисунок – Сегмент системы в начале моделирования (а), через 200 пс (б) где красным выделены атомы железа, синим – кислорода, желтым – хрома, зеленым – алюминия и зарядовое распределение (в), в котором атомы большего радиуса – железо, меньшего – кислород и легирующие элементы (самые маленькие) цвет отвечает за заряд, белый – нейтральный заряд, положительно заряженные атомы имеют синий оттенок, отрицательно заряженные – красный.

Следует, обязательно отметить тот факт, что из-за роста пленки и перераспределения зарядов, приповерхностный слой имеет некоторую разницу потенциалов, которая может ускорять захват кислорода из атмосферы (рисунок в).

Часть атомов железа выдавливается над поверхностью и служат центрами эффективного захвата молекул кислорода. В случае, когда есть легирующие добавки, повышающие коррозионную стойкость, в данном случае, хром и/или алюминий, они замедляют рост оксида подтягиваясь к поверхности. При накоплении кислорода на большей глубине под поверхностью происходит видимая трансформация структуры материала: монослои железа раздвигаются и разделяются слоями кислорода (рисунок).



Рисунок – Концентрация кислорода в приповерхностной зоне в различные моменты времени.

Видно, что в начальный момент времени поверхность находилась на уровне 134 Å, как раз именно на этом уровне началось окисление поверхности, через 20 пс моделирования кислород проник вглубь материала (рисунок черная линия) на несколько ангстремов, сформировав концентрационный пик в приповерхностной зоне. При последующем моделировании этот пик сначала рос, что свидетельствовало об увеличении концентрации (рисунок красная и синяя линия), а уже через 200 пс он разделился на 2 отдельных, ярко выраженных, пика. Во-первых, это говорит о том, что оксид вырос, как минимум, до двух межатомных слоев, а во-вторых, то, что кислород, таким образом, расталкивает плоскости железной решетки. Видна модификация приповерхностных слоев, которые визуально выглядят как смещение уровня поверхности вверх (вправо на рисунке) по отношению к исходному уровню.

Кислород, попадая на поверхность и проникая вглубь перемещается по октаэдрическим позициям, следствием этого является рост вюстита (рисунок).

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |
| в |
| г |

а – структурный анализ, б – чистое железо, в – вюстит, г – магнетит

Рисунок – Сравнение данных структурного анализа приповерхностных слоев системы чистого железа с референсными структурами.

В верхних слоях, в которые попадал кислород, за время моделирования началась видимая трансформация структуры с переходом от чистого железа к структуре оксида со заметно большим расстоянием между ближайшими соседями на железной подрешётке. Изменение структуры развивается постепенно со временем и чем больше кислорода попадает в приповерхностные слои, тем сильнее меняется функция радиального распределения атомов *.* Когда же в системе присутствуют легирующие добавки, то картина структурного анализа выглядит следующим образом (рисунок).

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |
| в | г |

а – система Fe-13 ат.% Cr, б – система Fe-30 ат.% Cr, в – система Fe-30 ат.% Cr-5 ат.% Al, г – все структуры вместе

Рисунок – Структурный анализ приповерхностных слоев в сравнении с референсными структурами для различных систем.

Можно видеть, что качественно картина изменения структуры аналогична наблюдаемой для окисления чистого железа. Однако при наличии хрома и/или алюминия структура меняется медленнее (в частности, первый пик ФРР для структуры железо - хром - атмосфера кислорода лежит левее чем аналогичный первый пик у структуры железо - атмосфера кислорода). Иными словами, наличие хрома несколько тормозит кинетику роста слоя окисла, присутствие повышенной концентрации хрома еще больше увеличивает сопротивление окислению. Добавка 5 ат.% алюминия к уже существующим 30 ат.% хрома, казалось бы, не должна влиять, но, как видно, влияет очень даже заметно. Это явление подавления скорости роста оксидной пленки было более подробно изучено. На рисунке представлены результаты по изменению толщины оксида в зависимости от времени моделирования.



Рисунок - Сравнение аппроксимаций толщины оксидной пленки для систем железа без хрома, с хромом и с хромом и алюминием.

Отметить нужно тот факт, что при наличии 13 ат.% хрома в системе пленка растет медленнее. Характер роста похож. На начальных этапах, до 100 пс, идет интенсивный рост оксида, после, замедление и выход на «плато». При наличии 30 ат.% хрома, пленка растет медленнее (через 200 пс толщина пленки меньше в ≈1,5 раза). Хоть характер окисления не меняется, наличие 5 ат.% алюминия еще сильнее замедляет скорость роста пленки по сравнению с системой железо‑30 ат.% хрома.

# Обсуждение

Молекулярно-динамическое моделирование продемонстрировало высокую эффективность захвата кислорода из газовой фазы чистым железом. Сплав Fe-12 ат.% Cr демонстрирует торможение окисления. Однако в обоих случаях эффективно преобразуются в оксид только несколько поверхностных атомных слоев металла, после чего рост оксида начинает замедляться. Влияние хрома сводится в основном к замедлению процесса формирования первичной оксидной пленки и уменьшению ее толщины. Кристаллическая структура образующего первичного оксида не является магнетитом, а значительно больше напоминает вюстит (FeO). Увеличение концентрации хрома до 30 ат.% и добавка алюминия еще больше замедляет рост пленки. Структура приповерхностных слоев практически такая же ка как и в случае 13 ат.% хрома.

Легирование железа хромом и алюминием не приводит к изменению структуры оксидной пленки, растущей на начальном этапе. Скорость роста оксидной плёнки замедляется с увеличением концентрации легирующих элементов.

Показано, что замедление роста оксидной пленки с увеличением концентрации легирующих элементов связано с подавлением диффузионной подвижности кислорода в железе за счет взаимодействия кислорода с легирующими элементами;