

## МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ МІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ, ОДЕРЖАНИХ ЛАЗЕРНИМ МОДИФІКУВАННЯМ

З.А. Дурягіна\*, Н.І.Павленко\*\*, Н.В. Щербовських\*

\*Національний Університет "Львівська Політехніка"

Україна

\*\*Інститут фізики конденсованих систем (Львів)

Україна

Надійшла до редакції 14.11.2008

Досліджено електронні властивості сталі 12X17T шляхом моделювання та аналізу систем методом функціоналу електронної густини (LSDA). Показано вплив топографії розташування атомів хрому та азоту у міжвузлах кристалічної ґратки K8 на формування необхідного рівня електрофізичних властивостей.

### ВСТУП

Відомо, що за допомогою лазерного легування можна формувати поверхневі шари різного функціонального призначення. Традиційно такі шари володіють підвищеною твердістю, зносотривкістю, корозійною тривкістю [1, 2]. Оскільки корозійнотривкі сталі використовують в різних галузях науки і техніки, то поряд з цими властивостями важливо оцінити зміну інших функціональних властивостей поверхневих шарів досліджуваних сталей після лазерного модифікування. При цьому необхідно встановити вплив топографії розташування атомів азоту та хрому на електрофізичні властивості системи як на макрорівні, так і на мікрорівні. Для цього доцільно провести моделювання електронної будови досліджуваної сталі у вихідному стані та після поверхневого лазерного легування.

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Основою для створення корозійнотривких сталей є тверді розчини хрому та інших легувальних елементів в  $\alpha$ -Fe, наприклад  $Fe_{\alpha}(C, Cr)$ . Змінюючи концентрацію хрому, розчиненого в кристалічній ґратці  $Fe_{\alpha}(K8)$ , можна одержати корозійнотривкі сталі різних структурних класів від ферито-мартенситного до чисто феритного. При цьому безперечно буде змінюватись електронна конфігурація в околі атомів заліза (основи твердого розчину).

Під час лазерного легування, коли в поверхневий шар модифікується велика кількість легувальних елементів, слід очікувати ще більш інтенсивної зміни електронної будови. В такий спосіб вдається суттєво змінити функціональні властивості поверхні, а саме електропровідність та магнітні властивості. Про утворення структурних бар'єрів, що змінюють властивості матеріалу, йдеться в наших попередніх роботах [3, 4]. Тому в якості об'єкта дослідження обрані модельні системи " $Fe_{\alpha}(C, Cr) - Cr$ " у вихідному стані та після лазерного легування " $Fe_{\alpha}(C, Cr)-Cr, N$ ", що за хімічним складом відповідають корозійнотривкій сталі 12X17T ферито-мартенситного класу (рис. 1).

Лазерне легування проводили на  $CO_2$ -лазері потужністю 6,5 кВт неперервної дії фірми "TRUMPF" з системою сегментних дзеркал для трансформації лазерного променя круглої форми у прямокутну, з довжиною хвилі випромінювання 10,6 мкм та швидкіс-

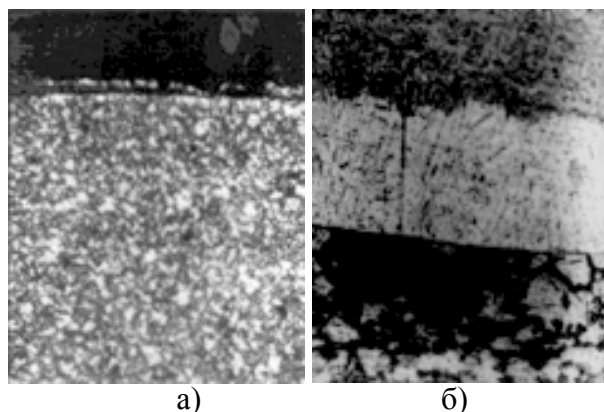


Рис. 1. Мікроструктура сталі 12X17T: а) у вихідному стані ( $\times 300$ ); б) після лазерного легування ( $\times 500$ ).

ттю сканування променя за поверхнею зразка 990 – 1999 мм/хв. В роботі [5] показано, що при такій обробці на поверхні сталі утворюється дрібнокристалічна структура із мікротвердістю, що у 3 – 5 разів перевищує мікротвердість вихідного матеріалу. Це пояснюється утворенням коміркової дислокаційної структури, що сприяє інтенсифікації розчинення атомів азоту у твердому розчині  $Fe_\alpha(C, Cr)$  з одночасним утворенням дрібнодисперсних нітридних ( $TiN, Fe_4N$ ) та карбідних ( $Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$ ) фаз.

Металографічним аналізом виявлено, що зона лазерного легування за глибиною зразків нерівномірна. Легований шар представляє собою дрібнодисперсну структуру з включеннями карбідів та нітридів (рис. 1б). Розмір зони термічного впливу практично співмірний із глибиною легovanого шару. Починаючи від поверхні розмір зерна градієнтно збільшується від оплавленої зони через зону термічного впливу до структури основного матеріалу.

Дослідження впливу зміни концентрацій хрому та азоту на властивості поверхневих шарів сталі 12X17T проводили аналітично методом функціоналу електронної густини (LSDA) на підставі аналізу розрахунків електронної структури спеціально згенерованих модельних систем. Для цього було здійснено структурну релаксацію згенерованих ґраток, де локальні зміщення атомів отримували із критеріїв мінімуму повної енергії системи та мінімізації сил, які діють на атоми у ґратці.

Розташування атомів хрому у міжвузлових позиціях породжує сили, які зміщують атомні позиції у модельній суперкомірці. Повна ґраткова релаксація системи із 12% концентрацією хрому викликає стабілізацію нової низькосиметричної структури типу рутилу. У такій структурі локальні атомні зміщення призводять до кластеризації атомів заліза у підґратці і, як наслідок, до формування двох підґраток вершино поєднаних октаєдрів  $Fe_6$  (рис. 2). Перший тип таких октаєдрів  $CrFe_6$  містить іон хрому у центрі, тоді як октаєдри другого типу  $Fe_6$  характеризуються короткими зв'язками між атомами заліза та не містять атомів хрому. Виявлено, що додаткове впро-

вадження атомів азоту призводить до протилежної тенденції формування більш однорідної структури, що пов'язано із видовженням зв'язків між атомами заліза в октаєдрах  $Fe_6$  другого типу.

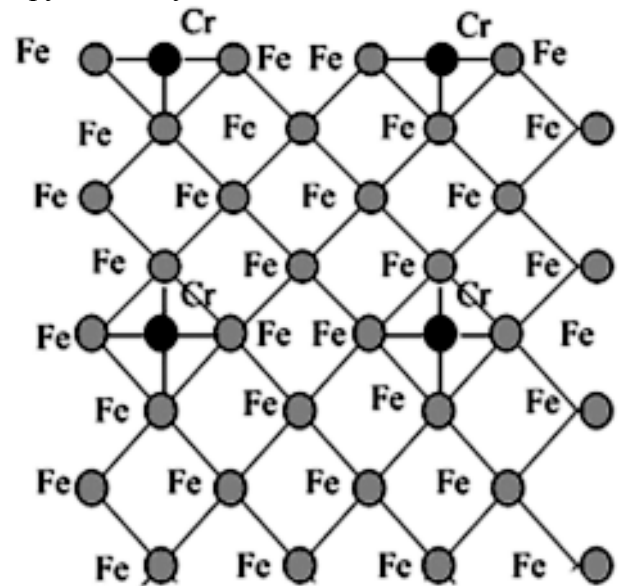


Рис. 2. Розміщення атомів хрому у міжвузлових позиціях у модельній системі, що містить 12% Cr.

При дослідженні магнітних властивостей кластеризованого фериту виявлено локальний антиферомагнітний стан у безпосередньому оточенні до атомів хрому, тоді як більш віддалені атоми заліза поєднані взаємодіями феромагнітного типу. Локальний антиферомагнетизм та неоднорідний просторовий розподіл магнітних моментів характеризується зменшенням магнітних моментів атомів заліза у октаєдрах  $CrFe_6$ , що може мати важливі наслідки для формування магнітних властивостей сталей.

Порівняння одержаних нами результатів із відомими обчисленнями, виконаними для сплавів заміщення Fe-Cr показали, що в таких системах заміщення атомів заліза атомами хрому не викликає появу значних додаткових локальних деформацій. Це своєю чергою виключає явище кластеризації атомів заліза та всі інші ефекти безпосередньо пов'язані із локальними зміщеннями. У цьому випадку імплантація атомами хрому кристалічної ґратки  $Fe_\alpha$  призводить до формування явища локального антиферомагнетизму [6]. Це додатково підтверджує унікальні можливості зміни електронних властивостей сис-

тем на основі кристалічної ґратки К8 отримані завдяки локалізації розташування атомів хрому саме у міжвузлових позиціях.

При аналізі електронної структури методом спіно-поляризованого функціоналу густини встановлено, що в структурах типу  $Fe_{\alpha}$ , легованих атомами хрому, релаксація цих атомів може викликати якісну зміну електронних властивостей. Зокрема, у спіново-поляризованій системі “ $Fe_{\alpha}(C, Cr) - Cr$ ” зафіксовано значне зниження густини електронів біля рівня Фермі для спінових станів одного напрямку (випадок “spin up” на рис. 3). В той же час густина спінових станів біля рівня Фермі для протилежного напрямку спіну (випадок “spin down” на рис. 3) залишається суттєвою.

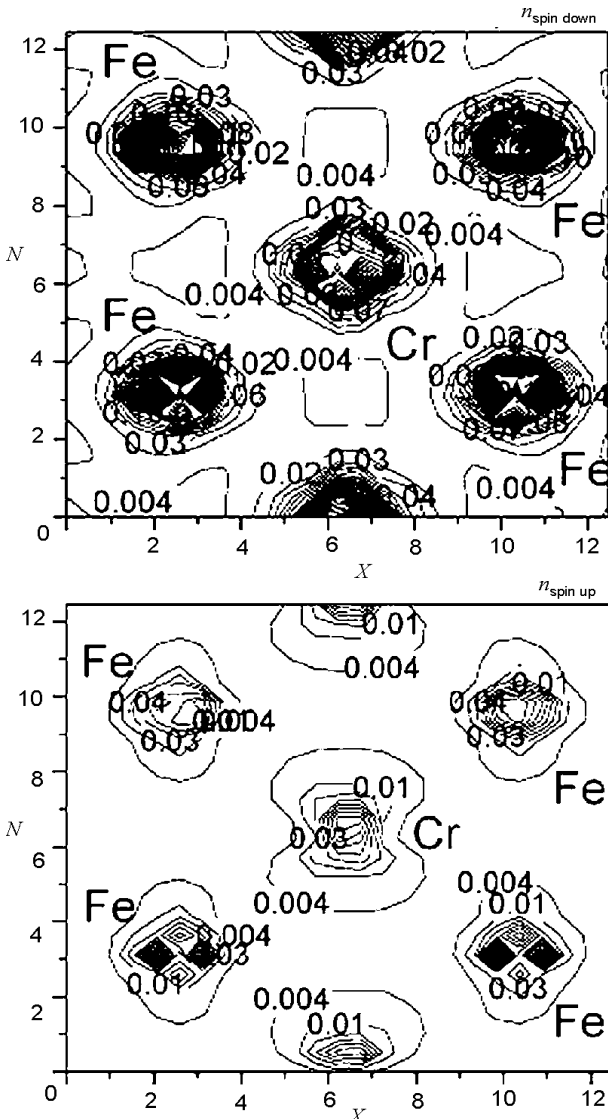


Рис. 3. Інтенсивність електронної спінової густини структурно оптимізованого  $Fe_{\alpha}$ , що містить 12% Cr у міжвузлових позиціях для енергетичного проміжку  $E$  від  $-0,4$  еВ нижче рівня Фермі до  $E_F$ .

Таким чином, структурна релаксація кристалічної ґратки твердих розчинів у досліджуваних системах тісно пов’язана із можливістю виникнення нового напівметалічного стану, де перенесення заряду може відбуватись лише для електронів із тим самим значенням спіну, що приводить до виникнення спіно-поляризованого струму. Зокрема в такій спіново-поліризованій системі зафіксовано значне зниження густини електронних станів одного напрямку біля рівня Фермі. Виявлений ефект може мати пряме технологічне використання у пристроях спінтроніки, де сформовані у такий спосіб структурні модифікації могли б застосовуватись як поляризатори струму у транзисторах.

### ВИСНОВОК

В результаті проведених досліджень нами підтверджена концепція регульованої зміни функціональних властивостей поверхні шляхом регулювання її структурних параметрів. Зокрема, лазерне легування атомами хрому або азоту поверхневих шарів сталі феритомартенситного класу марки 12X17T дає можливість змінювати густину електронних станів, а, відповідно, і електронні властивості поверхні.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Дурягіна З.А., Лизун О.Я., Пілюшенко В.Л., Сплави з особливими властивостями. – Львів, вид-во Львівської політехніки, 2007. – 236 с.
2. Duriagina Z., Yeliseyeva O. Tworzenie sie warstw ochronnych na stalach nierdzewnych po zanurzeniu w stopionym oBowiu//Inzynieria powierzchni. – 2005. – № 1. – Р. 43-48.
3. Дурягіна З.А., Лазько Г.В. Вплив комплексного лазерного легування Nb та N на характер структуроутворення в приповерхневих шарах нержавіючих сталей//Машинознавство. – 2005. – № 4 (94). – С. 52-55.
4. Патент №17292UA, В 21F21/00, D21C9/00. Структурний бар’єр на поверхні конструктивних елементів атомного енергетичного обладнання/Дурягіна З.А., Алімов В.І., Тепла Т.Л., Штихно А.П. Заявл. 03.04.2006. Опубл. 15.09.2006, Бюл. № 9.
5. Дурягіна З.А., Лазько Г.В., Пилипенко Н.В. Комп’ютерне моделювання оптимальних параметрів лазерного легування корозійнот-

ривких сталей//Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Запоріжжя, ЗНТУ. – 2008. – № 1. – С. 20-25.

6. Paduani C. and Krause J.C. A first principles study of Cr impurities in iron. Braz//Journ. of Physics. – 2006. – № 1262. – С. 36.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО  
СТРОЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ  
МОДИФИЦИРОВАНИЕМ**

**З.А. Дурягина, Н.И. Павленко,  
Н.В. Щербовских**

Исследованы электронные свойства стали 12X17T путем моделирования и анализа систем методом функционала электронной плотности (LSDA). Показано влияние характера топографии расположения атомов хрома и азота между узлами кристаллической решетки К8 на формирование необходимого уровня электрофизических свойств.

**MODELLING OF ELECTRONIC  
CONSTRUCTION OF  
MICROCRYSTALLINE SURFACE LAYERS  
OBTAINED BY LASER MODIFYING**

**Z.A. Duraygina, N.I. Pavlenko,  
N.V. Zhcherbovskikh**

It was research the 12X17T steel electron properties by modeling and analysis system by local spin density approximation (LSDA). Was show the influence topography placing of the atoms chromium and nitrogen in the interstitial site in the lattice K8 on the formation necessary level the electrophysical properties of the steels.