

УДК 538.971

Моделирование атомной структуры когерентной границы раздела между железом и магнетитом

© 2025 г. Н. Д. Комаров¹, В. А. Бородин^{1,2}¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, Россия

В данной работе проведено моделирование атомной структуры границы раздела между металлическим железом и его оксидом Fe_3O_4 (магнетитом). Такие границы возникают, например, при формировании оксидного слоя на поверхностях труб из ферритно-мартенситных сталей, используемых для защиты от высокотемпературной коррозии в агрессивных кислородосодержащих средах, в частности в среде жидкого свинца и свинцово-висмутовой эвтектики, которые рассматриваются в качестве теплоносителей в перспективных реакторах на быстрых нейтронах. В рамках исследования были рассмотрены теоретически возможные варианты когерентного поверхностного сопряжения кристаллических решеток железа и магнетита и проведены оценки энергий образования соответствующих поверхностей раздела с использованием первопринципных расчетов и различных потенциалов межатомного взаимодействия. В результате расчетов удалось идентифицировать атомное строение границ раздела между железом и магнетитом, выявить конфигурации с минимальной энергией для каждого использованного потенциала, а также определить наиболее подходящий потенциал межатомного взаимодействия для дальнейших исследований влияния облучения на границу раздела «железо-магнетит».

Ключевые слова: сталь, магнетит, окисление, защитные покрытия, межфазные границы, молекулярная динамика, потенциал межатомного взаимодействия.

Введение

Оксидные пленки на поверхностях стальных труб широко используются для защиты от коррозии в агрессивных средах. В зависимости от условий эксплуатации наносимое покрытие либо может иметь состав, отличающийся от защищаемого материала (например, оксид хрома [1]), либо возникать в результате прямого взаимодействия внешней среды со сталью. Защитные покрытия второго типа рассматриваются, в частности, как перспективный способ защиты деталей из ферритно-мартенситных сталей в активной зоне проектируемых реакторов на быстрых нейтронах с расплавленным свинцовым теплоносителем, при котором самоподдерживаемый рост слоя оксида препятствует прямому воздействию свинца на стальные конструкции [2]. Один из ключевых вопросов при использовании защитных покрытий в реакторах – их стойкость к облучению. Из-за значительной сложности прямых реакторных исследований долговременной эволюции защитных оксидных слоев проведение прогнозного многоуровневого моделирования возможной деградации этих слоев в условиях облучения представляется практически важным. Одним из ключевых аспектов такого моделирования является адекватное описание процессов, происходящих на границе раздела оксидного слоя и металла под воздействием облучения. Это, в свою очередь, требует создания корректной модели атомного строения границы раздела между железом и оксидом.

✉ Н. Д. Комаров: komarovnd@mail.ru

Поступила в редакцию: 16.05.2025

После доработки: 15.09.2025

Принята к публикации: 23.09.2025

EDN UXBDWW

В условиях, когда коррозия ферритно-мартенситных сталей в окисляющей среде происходит при достаточно высоких температурах (400–700 °С) и при умеренном содержании кислорода в окружающей среде, слой оксида формирует структуру шпинели на основе Fe_3O_4 [3]. В ходе экспериментальных исследований чаще всего наблюдается образование двухслойной шпинели, в которой внешний слой (относительно металла) состоит из чистого Fe_3O_4 (магнетита), тогда как слой, прилегающий к металлу, содержит значительное количество примесей, преимущественно хрома, и может быть представлен как хромсодержащая шпинель $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, где $x = 0.6–0.7$ [4]. Поскольку содержание хрома как в стали, так и в хромсодержащей шпинели относительно невелико, в нулевом приближении при исследовании структуры границы раздела можно пренебречь наличием хрома как в самом металле, так и в оксидном слое, и рассмотреть строение границы раздела $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Согласно литературным данным [5, 6], граница раздела $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ имеет высокую степень когерентности со сравнительно небольшим количеством дислокаций несоответствия и иных дефектов. Оксид железа формируется предпочтительно на плоскостях железа типа (001), что обеспечивает ориентацию нормали к границе раздела вдоль направления [001] кубической решетки магнетита, а взаимная ориентация кристаллов магнетита в плоскости раздела такова, что ось [100] магнетита оказывается параллельной направлению [110] железа [5–8]. При этом период решетки магнетита (8.4 Å) превышает удвоенный период решетки железа (~ 4.06 Å для стали, содержащей 12 % хрома) всего на 3.3 %.

Однако, даже с учетом вышеуказанных ориентационных соотношений, при построении конкретной атомистической модели взаимного расположения кристаллов железа и магнетита на гладкой поверхности сопряжения остается значительная неопределенность. Прежде всего, это связано со структурой шпинели, характерной для соединений AB_2O_4 (где A и B – в общем случае различные металлы, хотя это и не обязательно), рис. 1. Атомы A и B размещаются на различных подрешетках, в совокупности образующих катионную подрешетку, и обычно различаются по валентности, даже если это атомы одного металла. В этом смысле даже в чистом магнетите атомы железа типа A и B не являются строго эквивалентными [9, 10]. Как легко заметить на рис. 1а, элементарная ячейка магнетита содержит в направлении типа <001> четыре пары атомных плоскостей, где одна из плоскостей в каждой паре образована катионами только типа A (A -плоскость), а вторая включает в себя катионы типа B и атомы кислорода (B -плоскость). Относительное расположение атомов в плоскости одинаково для всех плоскостей одного и того же типа. Однотипные плоскости в пределах элементарной ячейки различаются только относительным сдвигом вдоль плоскости (001), см. рис. 1б. Соответственно, на атомистически гладкой границе раздела в контакте с железом может оказаться как A -плоскость, так и B -плоскость магнетита. В первом случае граница не содержит атомов кислорода и связь кристаллитов магнетита и железа обеспечивается только взаимодействием между атомами железа, тогда как во втором случае

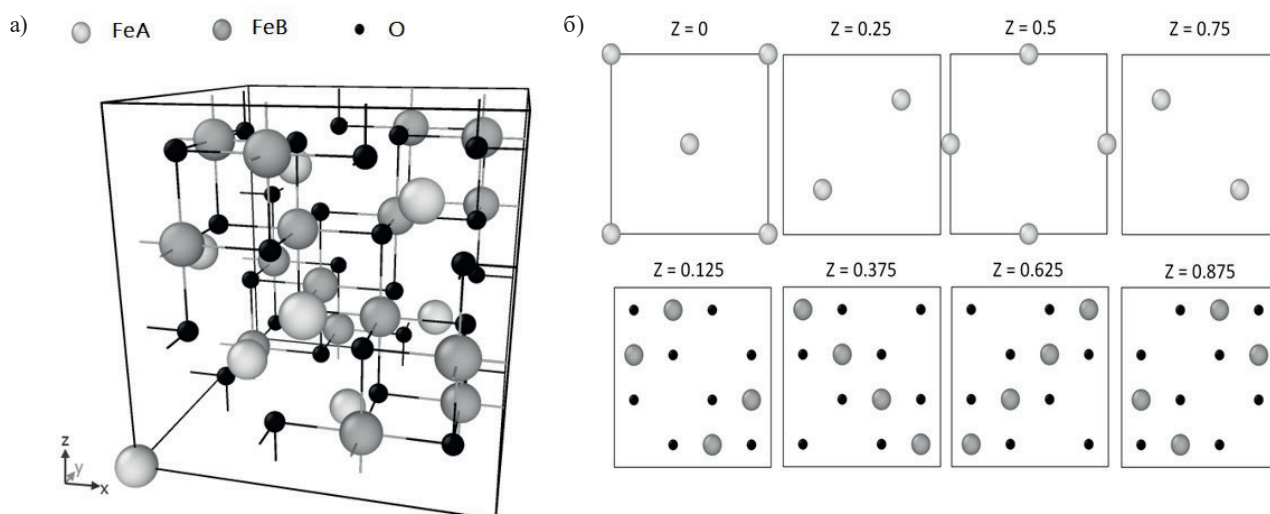


Рис. 1. Атомная структура элементарной ячейки магнетита (а); последовательность плоскостей [001] магнетита на различной относительной высоте z в пределах элементарной ячейки (б). Атомы на катионной подрешетке типа A (Fe^{3+}) показаны светло-серыми, а атомы на катионной подрешетке типа B (Fe^{2+}) – темно-серыми. Атомы кислорода имеют черный цвет

в образовании границы могут принимать участие не только атомы железа, но и атомы кислорода из *B*-плоскости магнетита.

Во-вторых, даже если тип терминирования кристаллита магнетита (*A*- или *B*-плоскостью) задан, остается неопределенным относительный сдвиг кристаллов магнетита и железа в плоскости (001). На это указывают работы [7, 8], в которых проведены первопринципные расчеты энергии двухслойных кристаллитов «железо-магнетит» с границами раздела, терминированными со стороны магнетита плоскостями *A* и *B*. Основной задачей авторов было определение минимума энергии кристаллита при условии, что варьируется только его размер вдоль направления [001], перпендикулярного границам раздела. Поперечные размеры (в плоскости, параллельной границам) фиксированы и соответствуют равновесными параметрами решетки железа, что подразумевает практически важную ситуацию, когда тонкий слой оксида образуется на массивной металлической подложке. Исходя из условия минимума полной энергии системы, авторы указанных работ смогли оценить расстояния между граничными плоскостями железа и магнетита для обоих случаев терминирования поверхности магнетита, а также предложили оценки поверхностной энергии границ раздела. Однако в указанных работах учтены не все возможные случаи взаимного сдвига слоев магнетита и железа (два варианта в случае *B*-терминирования магнетита и один – в случае *A*-терминирования), причем, как показано далее, ни один из них не соответствует наиболее энергетически выгодной границе. Это ограничивает полноту представленной информации и требует дальнейшего исследования. Более того предложенные авторами конкретные значения энергий границ раздела вызывают сомнения, поскольку в предложенном подходе можно однозначно определить только сумму удельных энергий границ раздела с *A*- и *B*-терминированием магнетита, тогда как разделить ее на вклады от границ раздела с конкретным терминированием невозможно в принципе, что подробно объясняется далее в разделе методологии.

В связи с ограниченностью информации, представленной в работах [7, 8], важно провести более детальное исследование вариантов построения границ раздела железо-магнетит и определение границы с наименьшей энергией для каждого возможного варианта терминирования поверхности слоя магнетита. Не менее важна оценка корректности полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, в которой можно убедиться путем сравнения с результатами первопринципных расчетов. Актуальность использования подобных потенциалов связана с высокой вычислительной сложностью первопринципных расчетов. Применение последних в молекулярно-динамическом моделировании процессов, происходящих на границах раздела железо-магнетит при внешних термических и радиационных воздействиях, отличается высокими затратами с точки зрения компьютерных ресурсов.

В настоящей работе исследованы возможные способы сопряжения кристаллитов железа и магнетита с *B*-терминированной поверхностью. В отличие от модели, предложенной в работах [7, 8], в данном исследовании использованы кристаллиты увеличенного размера, а результаты первопринципных расчетов сравниваются с результатами наиболее подходящих для данной задачи полуэмпирических потенциалов. Это позволило установить структуру границы раздела с наименьшей энергией и выявить полуэмпирические потенциалы, наиболее точно воспроизводящие результаты первопринципных расчетов. Эти потенциалы могут быть использованы в последующих исследованиях для изучения поведения границ раздела при внешних воздействиях.

Методология

Определение энергий различных конфигураций расчетных ячеек проводилось как с использованием полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, так и в рамках первопринципного подхода теории функционала плотности [11].

Для системы железо-кислород в литературе предложен целый ряд потенциалов межатомного взаимодействия, однако в данной работе использовались только потенциалы класса ReaxFF, обеспечивающие адаптивную подстройку зарядов атомов в зависимости от их локального окружения и одинаково пригодные для описания атомных систем как с металлической, так и с ионно-ковалентной связью, что принципиально важно для рассматриваемой задачи, в которой моделируемый кристаллит состоит из контактирующих между собой слоев металлического железа, атомы которого электрически нейтральны, и керамики Fe_3O_4 , где все атомы имеют заряд. В частности, при расчетах использовались три

варианта параметризации потенциала ReaxFF для системы железо-кислород, предложенные в работах [12–14], которые ниже цитируются как Reax(A), Reax(P) и Reax(S), соответственно. Все потенциалы были дополнительно модифицированы добавлением короткодействующего отталкивающего потенциала между парами атомов Fe–O, что позволило предотвратить обнаруженную в предварительных тестовых расчетах с оригинальными потенциалами нефизическую потерю устойчивости структуры магнетита при нагреве до сравнительно небольших температур ~ 700 – 800 К. В качестве конкретного отталкивающего потенциала был использован потенциал вида ZBL [15], встроенный в использованный для минимизации энергии расчетных кристаллитов программный пакет LAMMPS [16]. После ряда тестовых расчетов оптимальный радиус обрезания потенциала ZBL был выбран равным $2.2 \text{ \AA}$.

Расчеты в рамках теории функционала плотности проводились с использованием метода PAW (Projector Augmented Wave) [17] и обменно-корреляционного функционала PBE [18]. Использованные версии псевдопотенциалов учитывали в качестве валентных 8 электронов в атомах железа (электронные конфигурации d^7s^1) и 6 электронов в атомах кислорода (s^2p^4). Параметры расчета включали в себя энергию обрезания плоских волн, равную 500 эВ, и сетку разбиения первой зоны Бриллюэна типа Монхорста – Пака [19], содержащую $2 \times 2 \times 2$ k -точки. Все расчеты проводились с учетом спиновой поляризации атомов.

Использованные для определения удельной поверхностной энергии границ раздела расчетные ячейки представляли собой параллелепипеды, состоящие из соседних кристаллитов магнетита и металлического железа, как показано на рис. 2. Направления сторон расчетных ячеек совпадали с кристаллографическими направлениями [100], [010] и [001] в магнетите и [100], [110] и $[1\bar{1}0]$ в ОЦК-железе, соответственно. Этим обеспечивалось выполнение указанных во введении ориентационных соотношений между кристаллитами магнетита и железа. Слой магнетита в случае использования эмпирических потенциалов содержал $5 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек магнетита с одной добавленной плоскостью типа B и включал в себя 160 атомов Fe(A), 336 атомов Fe(B) и 672 атома O, тогда как слой железа содержал 39 монослоев (1248 атомов). Для первопринципных расчетов использовались ячейки размером $2 \times 1 \times 1$ элементарных ячеек магнетита с одной добавленной плоскостью типа B (всего 160 атомов Fe(A), 336 атомов Fe(B) и 672 атома O) и 15 монослоев ОЦК-железа (120 атомов). Сравнительно небольшие размеры кристаллитов вдоль осей y и z оправданы тем, что периодичность в этих направлениях обеспечивает моделирование квазибесконечной границы. Нечетное количество монослоев железа в направлении x являлось необходимым для обеспечения идентичности контакта поверхностей железа и магнетита с обеих сторон слоя магнетита и предотвращения сдвигового деформирования слоев в процессе минимизации энергии.

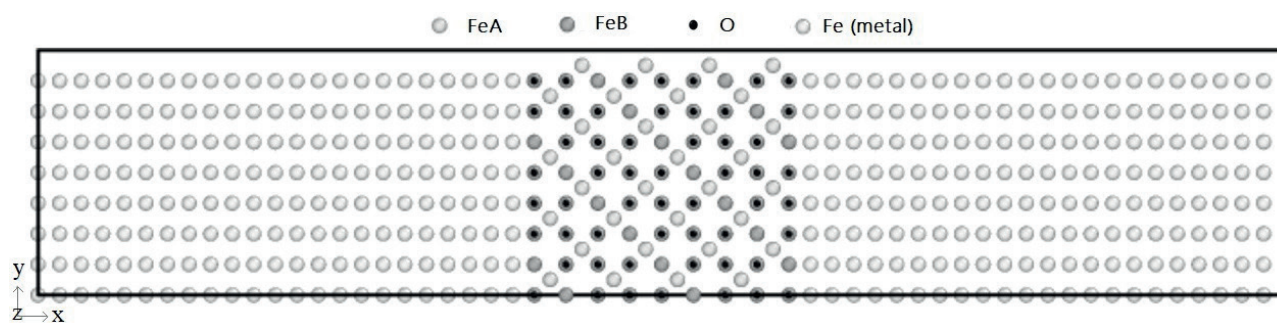


Рис. 2. Пример кристаллита с двумя границами раздела, используемого для определения структуры и устойчивости границ раздела с помощью полуэмпирических потенциалов. Атомы типа A показаны светло-серым цветом, атомы типа B – темно-серым, атомы кислорода – черным, атомы железа в области металла – серым

Для учета возможности различного относительного сдвига кристаллитов железа и магнетита друг относительно друга в плоскости границы раздела были рассмотрены четыре варианта сопряжения слоев, соответствующие представленным на рис. 3 и индексируемые в дальнейшем как варианты 0–3, соответственно.

Построение исходных расчетных ячеек, содержащих граничащие друг с другом слои железа и магнетита, проводилось с использованием программы AtomsK [20]. Размеры кристаллита в направлениях

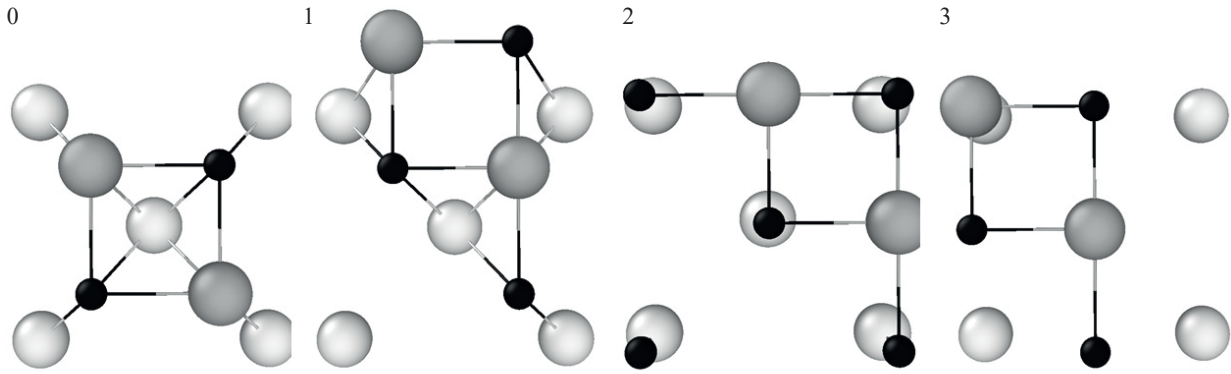


Рис. 3. Четыре рассмотренных варианта наложения граничных монослоев металла и плоскости *B*-типа магнетита (вид в направлении $[100]$). Положение атомов в граничном монослое металла на рисунках остается неизменным, тогда как плоскости магнетита в вариантах 0–3 имеют различный сдвиг вдоль границы раздела. Цветовая схема аналогична рис. 2

y и z при построении исходной расчетной ячейки выбирались так, чтобы расстояние между атомами в слоях железа, параллельных плоскости yOz , соответствовало равновесному межатомному расстоянию в кристаллите чистого железа, рассчитанному с помощью используемого потенциала межатомного взаимодействия. Поскольку при этом удвоенный параметр решетки железа в направлении $\langle 110 \rangle$ ($\sim 8.12 \text{ \AA}$) немного меньше параметра решетки магнетита ($\sim 8.4 \text{ \AA}$ [21]), при когерентном сопряжении кристаллических решеток железа и оксида кристаллы магнетита оказываются двусоно сжаты в плоскости yOz . Поэтому после построения исходных ячеек процесс минимизации энергии включал в себя оптимизацию не только положений атомов в расчетной ячейке, но и размеров ячейки без изменения ее формы.

На основании полученных в результате релаксации значений энергии расчетных кристаллитов и визуального анализа структуры отрелаксированных положений атомов вблизи границ раздела делался вывод об относительной устойчивости и сравнительной энергетической выгоде той или иной границы.

В частности, удельную энергию границы раздела γ можно формально определить как:

$$\gamma = \frac{E_{rel} - E_{bulk}^{met} - E_{bulk}^{mag}}{2S_{yz}}, \quad (1)$$

где E_{rel} – энергия двухслойного кристаллита после релаксации; E_{bulk}^{met} и E_{bulk}^{mag} – энергии слоев того же размера в идеальных кристаллах металлического железа и магнетита, соответственно; S_{yz} – площадь поперечного сечения, параллельного плоскости yOz расчетного кристаллита. Однако релаксация идеального кристалла позволяет определить только энергию, приходящуюся на его структурную единицу. В железе, где все атомы идентичны, энергия структурной единицы не отличается от энергии из расчета на один атом, E_{bulk}^{Fe} , так что энергию для идеального слоя железа легко определить из соотношения:

$$E_{bulk}^{met} = N_{Fe} \cdot E_{bulk}^{Fe}, \quad (2)$$

где N_{Fe} – суммарное количество атомов железа в металлическом слое. Однако в слое магнетита, где для обеспечения идентичности строения обеих границ раздела необходимо добавлять единичный монослой *B*-типа, стехиометричность нарушается, и для оценки энергии слоя как целого необходимо знать не только энергию структурной единицы (Fe_3O_4), но и энергию каждого атома в отдельности (т.е. E_{bulk}^{FeA} , E_{bulk}^{FeB} и E_{bulk}^O для атомов железа на подрешетках *A* и *B* и атомов кислорода, соответственно). В этом случае энергию слоя магнетита можно оценить из соотношения, аналогичного формуле (2),

$$E_{bulk}^{mag} = N_{FeA} \cdot E_{bulk}^{FeA} + N_{FeB} \cdot E_{bulk}^{FeB} + N_O \cdot E_{bulk}^O, \quad (3)$$

где N_{FeA} , N_{FeB} и N_{O} – количество атомов железа A -типа и B -типа и атомов кислорода в слое оксида, соответственно.

Оценки на основе соотношения (3) реальны в случае использования полуэмпирических потенциалов, в которых энергия, приходящаяся на каждый атом, как правило, однозначно определена. Поэтому расчеты с использованием потенциалов типа ReaxFF позволяют непосредственно сравнивать удельные поверхностные энергии границ раздела с различными вариантами относительного сдвига слоя магнетита относительно слоя металла. В то же время, для первопринципных расчетов, где энергии, приходящиеся на отдельный атом в многокомпонентных соединениях, невозможно определить в принципе, абсолютные значения поверхностной энергии также получить нельзя. Однако поскольку в нашем случае различные варианты соединения слоев металла и оксида различаются только относительным сдвигом остальных идентичных слоев, можно однозначно определить наиболее энергетически выгодный вариант (с наименьшей полной энергией $E_{\text{rel}}^{\text{min}}$) и оценить проигрыш в удельной поверхностной энергии остальных вариантов относительно наиболее энергетически выгодного

$$\Delta\gamma^{(i)} = \frac{E_{\text{rel}}^{(i)} - E_{\text{rel}}^{\text{min}}}{2S_{yz}}, \quad (4)$$

где индекс i указывает на тип относительного сдвига слоев согласно рис. 3. Этой информации достаточно для оценки применимости различных типов эмпирических потенциалов для дальнейших исследований поведения границ раздела с помощью молекулярно-динамического моделирования.

Для визуализации результатов расчетов использовалась программа OVITO (Open Visualization Tool) [22].

Результаты моделирования

Минимизация энергии расчетных кристаллитов с использованием разных версий потенциала ReaxFF продемонстрировала, что из-за изначального сжатия магнетита вдоль границы, для всех потенциалов в процессе минимизации энергии расчетной ячейки наблюдается расширение оксида в перпендикулярном границе направлении $[100]$, в результате чего параметр решетки магнетита в этом направлении увеличивается (8.67, 8.68 и 8.52 Å для потенциалов Reax(A), Reax(P) и Reax(S), соответственно). В свою очередь, в плоскости yOz кристаллы железа и магнетита в процессе релаксации подстраиваются друг под друга и параметр решетки магнетита (8.41, 8.38 и 8.37 Å для потенциалов Reax(A), Reax(P) и Reax(S), соответственно) оказывается близким к идеальному.

Общий характер расположения атомов для всех вариантов границ раздела не изменился, но наблюдалось изменение относительного расположения атомов в приграничных монослоях железа и магнетита, которое сильно зависело от типа границы, но сравнительно слабо менялось для разных вариантов потенциала ReaxFF, рис. 4. В частности, при относительных сдвигах слоев по типу 0 и 3 наблюдается сильная перестройка граничных слоев, при которой часть атомов металла сдвигается к поверхностному монослою магнетита, а при типе 3, кроме того, атомы кислорода из этого монослоя заметно смещаются в направлении слоя железа. Для сдвигов по типам 1 и 2 граничные монослои как магнетита, так и железа остаются плоскими, а кислород остается связанным с магнетитом. Основное различие состоит в степени смещения атомов кислорода в направлении слоя железа по сравнению с исходной конфигурацией, довольно заметное для смещения типа 1 и практически отсутствующее для типа 2. За пределами граничного B -монослоя магнетита и первых двух граничных монослоев железа заметных изменений кристаллической структуры не наблюдается ни для слоя магнетита, ни для слоя металла.

Аналогичные расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности, продемонстрировали только взаимную подстройку слоев металла и магнетита, но граничные плоскости и в железе, и в магнетите остаются практически плоскими, а сколько-нибудь заметного смещения кислорода в поверхностном монослое магнетита в направлении металла не наблюдается. В случае использования эмпирических потенциалов, такое поведение демонстрирует только граница типа 2.

Для оценки удельных поверхностных энергий границ раздела с использованием соотношений (3) и (4) для всех рассмотренных комбинаций сдвигов слоев и эмпирических межатомных потенциалов

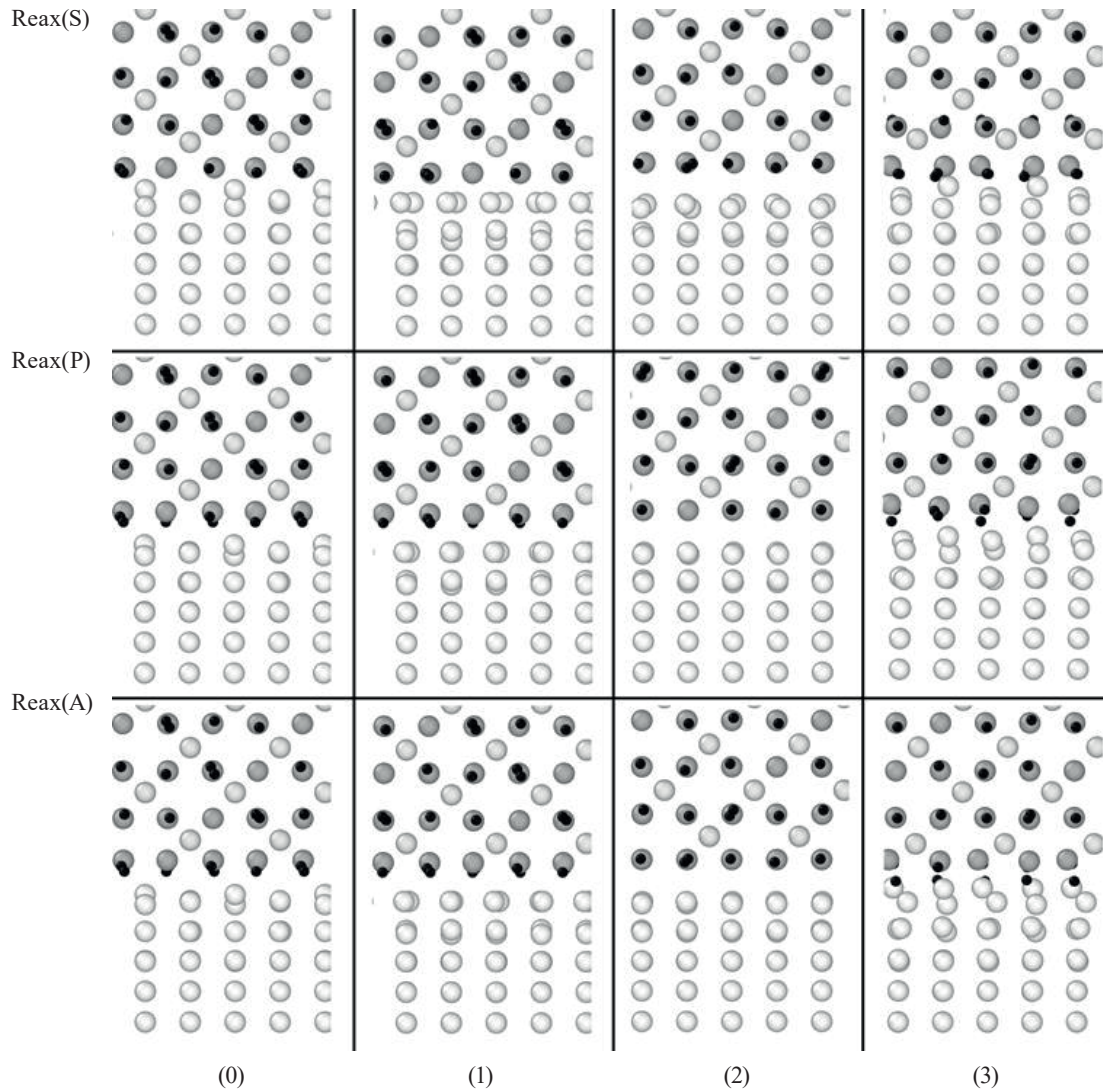


Рис. 4. Конфигурации расчетной ячейки вблизи границы раздела для случаев, когда область магнетита терминирована B -плоскостями, после релаксации с использованием разных полуэмпирических потенциалов. Вид в направлении $[010]$. Цветовая схема аналогична рис. 2. Цифры под колонками указывают на тип относительного сдвига слоев железа и магнетита

были рассчитаны средние значения энергий атомов железа и кислорода (при наличии) в атомных монослоях как функция удаления атомного слоя от границы. Результаты расчета показаны на рис. 5.

Как легко видеть, заметное изменение энергий, приходящихся на один атом в монослой, характерно только для монослоев, непосредственно примыкающих к границе (в пределах одной элементарной ячейки для магнетита и 4–5 монослоев металла). При этом вблизи границы предсказания разных потенциалов заметно различаются, что особенно сильно выражено со стороны магнетита.

Для Reax(S) и Reax(A) графики по своему поведению похожи, в обоих случаях наблюдается стремление граничных атомов металла и атомов типа FeV достичь энергий атомов типа FeA, что облегчает вдавливание граничного слоя металла в оксид. Наиболее адекватно выглядит поведение границы типа 2, в которой граничные атомы FeV не так явно отклоняются от соответствующей средней энергии.

Для Reax(P) энергии граничных атомов не слишком отличаются от соответствующих энергий атомов кристалла. Граничные атомы металла и FeV стремятся к выравниванию своих энергий, а не к увеличению энергий до уровня атомов FeA. Наименьшее отклонение энергий граничных атомов от энергий атомов кристалла демонстрирует граница типа 2, что коррелирует с отмеченной ранее наименее выраженной перестройкой этой границы при релаксации энергий.

На достаточно больших удалениях от границы раздела средние значения энергий на атом выходят на практически постоянные значения, которые и были использованы в качестве энергий E_{bulk}^X , где X

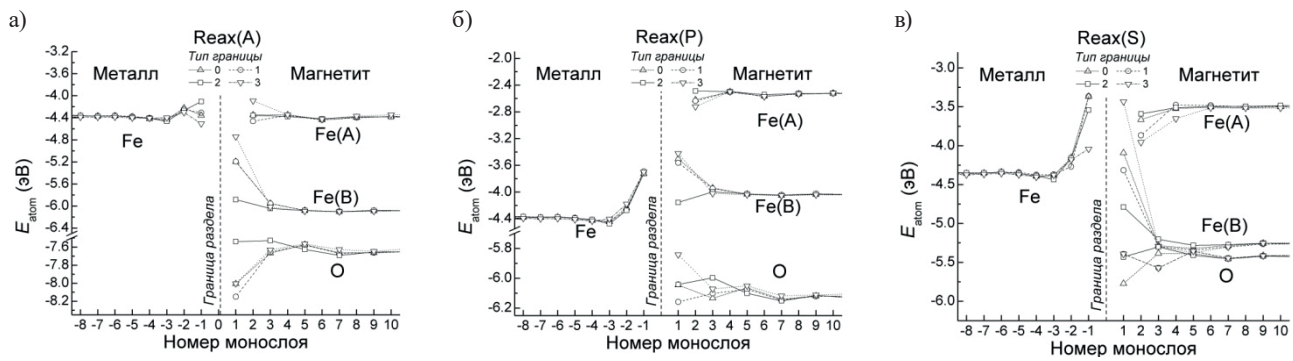


Рис. 5. Распределение энергий разных типов атомов по монослоям для разных потенциалов

указывает тип атома (табл. 1). Следует отметить, что эти величины несколько отличаются от значений, соответствующих релаксированным идеальным кристаллам, и автоматически учитывают поправки, вносимые упругой деформацией слоев железа и магнетита.

Таблица 1. Средние значения энергий разных типов атомов E_{bulk}^X , в эВ, для различных потенциалов межатомного взаимодействия

Тип атома	Reax(S)	Reax(P)	Reax(A)
Fe (металл)	–4.33	–4.36	–4.34
FeA	–3.51	–2.53	–4.39
FeB	–5.27	–4.03	–6.08
O	–5.41	–6.12	–7.66

Результаты вычислений удельной поверхностной энергии для разных потенциалов и типов границ приведены в табл. 2. Как можно видеть, для потенциалов Reax(S) и Reax(P) удельная поверхностная энергия имеет достаточно типичный для границ раздела порядок величины $\sim 1-2$ Дж/м², что согласуется с расчетами других авторов [7, 8]. В то же время, в случае потенциала Reax(A) удельные поверхностные энергии выглядят заметно заниженными, а для границы типа 1 – нереалистичными.

Таблица 2. Удельные поверхностные энергии разных типов границы для трех потенциалов межатомного взаимодействия

Тип границы	γ , Дж/м ²		
	Reax(S)	Reax(P)	Reax(A)
0	2.21	1.65	0.19
1	1.18	1.45	–0.01
2	2.09	1.23	0.77
3	1.47	2.17	0.31

Согласно проведенным расчетам, границы типа 0 и 3 энергетически невыгодны для всех рассмотренных потенциалов. Среди двух оставшихся типов границ наименьшую энергию в случае использования потенциалов Reax(S) и Reax(A) имеет граница типа 1, а в случае потенциала Reax(P) – граница типа 2.

Для сравнения, в случае первопринципных расчетов наиболее выгодной оказывается граница типа 2, тогда как остальные границы имеют более высокую поверхностную энергию ($\Delta\gamma^{(0)} \approx \Delta\gamma^{(1)} \approx 0.7$ Дж/м² и $\Delta\gamma^{(3)} \approx 1.9$ Дж/м²). Исходя из этих данных, наиболее предпочтительным потенциалом для использования при моделировании физических процессов на границе раздела металл-оксид представляется потенциал Reax(P), корректно определяющий границу типа 2 как наиболее энергетически выгодную и правильно указывающий на сравнительно небольшое отличие энергий границ типов 0 и 1 и резкий проигрыш в энергии для границы типа 3 по сравнению с границей типа 2, хотя количественно различия между энергиями границ разного типа для Reax(P) оказываются заметно меньше ($\Delta\gamma^{(0)} \approx 0.4$ Дж/м², $\Delta\gamma^{(1)} \approx 0.2$ Дж/м² и $\Delta\gamma^{(3)} \approx 0.9$ Дж/м²).

Заключение

В ходе проведенного исследования были протестированы различные модели границы раздела металл-оксид для двухслойной системы железо-магнетит. Основные выводы можно сформулировать следующим образом.

1. В случае *B*-терминированного слоя магнетита наименее выраженные искажения в приповерхностных монослоях металла и магнетита при релаксации с потенциалами типа ReaxFF продемонстрировал вариант сопряжения слоев магнетита и металла со сдвигом типа 2. Заметные перестройки положений атомов в приграничных слоях, наблюдавшиеся для границ раздела остальных типов, плохо согласуются с предсказаниями первопринципного моделирования.

2. Для всех использованных потенциалов типа ReaxFF границы раздела типов 0 и 3 оказываются существенно энергетически невыгодными, а наименьшие удельные поверхностные энергии имеют границы типов 1 (для потенциалов ReaxFF(A) и ReaxFF(S)) или 2 (для ReaxFF(P)).

3. Первопринципные расчеты предсказывают, что наиболее низкую удельную поверхностную энергию имеет граница типа 2, причем выигрыш в поверхностной энергии у нее достаточно заметен по сравнению с границами других типов, особенно типа 3.

4. Сравнение результатов первопринципного моделирования с предсказаниями эмпирических потенциалов свидетельствует о том, что только потенциал ReaxFF(P) корректно идентифицирует границы типа 2 как обладающие наименьшей поверхностной энергией, а также более-менее правильно качественно отражает соотношение между энергиями границ других типов. Это позволяет рекомендовать именно эту версию потенциала для проведения молекулярно-динамических расчетов при изучении физических процессов вблизи границ раздела между железом и магнетитом.

Благодарности

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

Финансирование

Авторы заявляют об отсутствии источников финансирования.

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Вклад авторов

Н.Д. Комаров – проведение численных расчетов, обработка результатов, подбор литературных источников, обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

В.А. Бородин – формулировка идеи и целей исследования, постановка задачи, проведение численных расчетов, обсуждение результатов, редактирование текста.

Список литературы

1. Исаев Р.Ш., Джумаев П.С. Взаимодействие хромового покрытия с оболочкой ТВЭЛа из стали ЭП823-III в диапазоне температур 420–650 °C // Вестник НИЯУ МИФИ, 2024. Т. 13. № 4. С. 273–281. DOI: 10.26583/vestnik.2024.354.
2. Martinelli L., Jean-Louis C., Fanny B.C. Oxidation of steels in liquid lead bismuth: Oxygen control to achieve efficient corrosion protection // Nuclear Engineering and Design, 2011. V. 241. № 5. С. 1288–1294. DOI: /10.1016/j.nuceng-des.2010.07.039.
3. Чичеватов Г.Д., Стегайлов В.В. Точечные дефекты в шпинелях FeMe₂O₄ (Me = Fe, Cr): исследование в рамках метода DFT+U // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2024. Т. 166. № 3. С. 347–373. DOI: 10.31857/S0044451024090062.

4. Martinelli L., Balbaud-Célrier F. Modelling of the oxide scale formation on Fe-Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the 450–600 °C temperature range // *Materials and Corrosion*, 2011. V. 62. P. 531–542. DOI: 10.1002/maco.201005871.
5. Davenport A.J., Oblonsky L.J., Ryan M.P., Toney M.F. The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments // *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. V. 147. Iss. 6. P. 2162–2173. DOI: 10.1149/1.1393502.
6. Pentcheva R., Wendler F., Meyerheim H.L., Moritz W., Jedrecy N. and Scheffler M. Jahn-Teller Stabilization of a Polar Metal Oxide Surface: Fe₃O₄ // *Physical Review Letters*, 2005. V. 94. 126101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.126101.
7. Forti M.D., Alonso P.R., Gargano P.H., Balbuena P.B., Rubiolo G.H. A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe (BCC)/Fe₃O₄ interfaces // *Surface Science*, 2016. V. 647. P. 55–65. DOI: 10.1016/j.susc.2015.12.013.
8. Forti M.D., Alonso P.R., Gargano P.H., Rubiolo G.H. Adhesion Energy of the Fe(BCC)/ Magnetite Interface within the DFT Approach // *Procedia Materials Science*, 2015. V. 8. P. 1066–1072. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.169.
9. Rowan A., Patterson C., Gasparov L. Hybrid density functional theory applied to magnetite: Crystal structure, charge order, and phonons // *Physical Review B*, 2009. V. 79. P. 1–18. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205103.
10. Zhang Z., Satpathy S. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite // *Physical Review B*, 1991. V. 44. P. 13319–13331. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.13319.
11. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2nd Ed. Wiley-WCH: Weinheim, 2001. 293 p. DOI: 10.1002/3527600043.
12. Aryanpour M., van Duin A.C.T., Kubicki J.D. Development of a Reactive Force Field for Iron–Oxyhydroxide System // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. V. 114. Iss. 21. P. 6298–6307. DOI: 10.1021/jp101332k.
13. Pitman M.C., van Duin A.C.T. Dynamics of Confined Reactive Water in Smectite Clay–Zeolite Composites // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. V. 134. № 6. P. 3042–3053. DOI: 10.1021/ja208894m.
14. Shin Y.K., Kwak H., Vasenkov A.V., Sengupta D., van Duin A.C.T. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Fe/Cr/O/S and Application to Oxidation of Butane over a Pyrite-Covered Cr₂O₃ Catalyst // *ACS Catal*, 2015. V. 5 (12). P. 7226–7236. DOI: 10.1021/acscatal.5b01766.
15. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon, 1985. 321 p.
16. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*, 1995. V. 117. I. 1. P. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
17. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*, 1999. V. 59. P. 1758. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*, 1996. V. 77. P. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin zone integrations // *Physical Review B*, 1976. V. 13. P. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
20. Hirel P. AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files // *Computer Physics Communications*, 2015. V. 197. P. 212–219. DOI: 10.1016/j.cpc.2015.07.012.
21. Wechsler B.A., Lindsley D.H., Prewitt C.T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe₃-xTi_xO₄) // *American Mineralogist*, 1984. V. 69. Iss. 7–8. P. 754–770.
22. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool Modelling // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010. V. 18. Iss. 1. Article id. 015012. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

Modeling the atomic structure of iron-magnetite interface

N. D. Komarov^{1,*}, V. A. Borodin^{1,2}

¹ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409, Russia

² National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182, Russia

* komarovnd@mail.ru

Received May 16, 2025; revised September 15, 2025; accepted September 23, 2025

The paper deals with the modeling of atomic structure of an interface between metallic iron and its oxide Fe_3O_4 (magnetite). Such boundaries arise, for example, during the formation of an oxide layer on the surfaces of pipes made of ferritic-martensitic steels used for protection against high-temperature corrosion in aggressive oxygen-containing environments, in particular, in liquid lead and lead-bismuth eutectics, which are considered as coolants in advanced fast neutron reactors. Theoretically possible versions of coherent surface conjugation of the crystal lattices of iron and magnetite are considered and the specific surface energies of corresponding interfaces are estimated using various interatomic interaction potentials and first-principles calculations. This made it possible to identify. The obtained results made it possible to identify the atomic structure of the interface between iron and magnetite, select configurations with the minimum energy for each potential used, and determine the most suitable interatomic interaction potential for further studies of the effects of irradiation on the iron-magnetite interface.

Keywords: steel, magnetite, oxidation, protective coatings, interphase boundaries, molecular dynamics, interatomic interaction potential.

References

1. Isaev R.S., Djumaev P.S. Vsaimodeistvie chromovogo pokritiya s obolochkoy TVELa iz stali EP823-SH v diapazone temperatur 420–650 °C. [Interaction of chromium coating with the cladding of a fuel element made of EP823-Sh steel in the temperature range of 420–650 °C]. Vestnik NIYaU MIFI, 2024. Vol. 13. No. 4. Pp. 273–281 (in Russian). DOI: 10.26583/vestnik.2024.354.
2. Martinelli L., Jean-Louis C., Fanny B.C. Oxidation of steels in liquid lead bismuth: Oxygen control to achieve efficient corrosion protection. Nuclear Engineering and Design, 2011. Vol. 241. No. 5. Pp. 1288–1294. DOI: 10.1016/j.nuceng-des.2010.07.039.
3. Chichevatov G.D., Stegailov V.V. Tochechie defecti v shpinelyah FeMe_2O_4 (Me = Fe, Cr): issledovanie v ramkah metoda DFT+U [Point defects in FeMe_2O_4 spinels (Me = Fe, Cr): a study using the DFT+U method]. Jour. Exp. Teor. Fiz., 2024. Vol. 166. No. 3. Pp. 347–373 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044451024090062.
4. Martinelli L., Balbaud-Célérrier F. Modelling of the oxide scale formation on Fe-Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the 450–600 °C temperature range. Materials and Corrosion, 2011. Vol. 62. Pp. 531–542. DOI: 10.1002/maco.201005871.
5. Davenport A.J., Oblonsky L.J., Ryan M.P., Toney M.F. The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments. Journal of The Electrochemical Society, 2000. Vol. 147. Iss. 6. Pp. 2162–2173. DOI: 10.1149/1.1393502.
6. Pentcheva R., Wendler F., Meyerheim H. L., Moritz W., Jedrecy N. and Scheffler M. Jahn-Teller Stabilization of a Polar Metal Oxide Surface: Fe_3O_4 . Physical Review Letters, 2005. 94. 126101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.126101.
7. Forti M.D., Alonso P.R., Gargano P.H., Balbuena P.B., Rubiolo G.H. A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe (BCC)/ Fe_3O_4 interfaces. Surface Science, 2016. Vol. 647. Pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.susc.2015.12.013.
8. Forti M.D., Alonso P.R., Gargano P.H., Rubiolo G.H. Adhesion Energy of the Fe(BCC)/Magnetite Interface within the DFT Approach. Procedia Materials Science, 2015. Vol. 8. Pp. 1066–1072. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.169.
9. Rowan A., Patterson C., Gasparov L. Hybrid density functional theory applied to magnetite: Crystal structure, charge order, and phonons. Physical Review B, 2009. Vol. 79. Pp. 1–18. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205103.

10. Zhang Z., Satpathy S. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*, 1991. Vol. 44. Pp. 13319–13331. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.13319.
11. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd Ed. Wiley-WCH, Weinheim, 2001. 293 p. DOI: 10.1002/3527600043.
12. Aryanpour M., van Duin A.C.T., Kubicki J.D. Development of a Reactive Force Field for Iron–Oxyhydroxide System. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. Vol. 114. Iss. 21. Pp. 6298–6307. DOI: 10.1021/jp101332k.
13. Pitman M.C., van Duin A.C.T. Dynamics of Confined Reactive Water in Smectite Clay–Zeolite Composites. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. Vol. 134. No. 6. Pp. 3042–3053. DOI: 10.1021/ja208894m.
14. Shin Y.K., Kwak H., Vasenkov A.V., Sengupta D., van Duin A.C.T. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Fe/Cr/O/S and Application to Oxidation of Butane over a Pyrite-Covered Cr₂O₃ Catalyst. *ACS Catal*, 2015. Vol. 5(12). Pp. 7226–7236. DOI: 10.1021/acscatal.5b01766.
15. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. *The stopping and range of ions in solids*. New York, Pergamon, 1985. 321 p.
16. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995. Vol. 117. Iss. 1. Pp. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
17. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999. V. 59. P. 1758. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review B*, 1996. Vol. 77. Pp. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin zone integrations *Physical Review B*, 1976. Vol. 13. Pp. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
20. Hirel P. AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications*, 2015. Vol. 197. Pp. 212–219. DOI: 10.1016/j.cpc.2015.07.012.
21. Wechsler B.A., Lindsley D.H., Prewitt C.T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe₃-xTi_xO₄). *American Mineralogist*, 1984. Vol. 69. Iss. 7–8. Pp. 754–770.
22. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010. Vol. 18. Iss. 1. Article id. 015012. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.