



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМФ УрО РАН

Чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. А.А. Ремпель

«18» октября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации Ридного Ярослава Максимовича

**«Взаимодействие примесей углерода в железе: ab initio моделирование»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».**

Актуальность темы.

Диссертационная работа Ридного Я.М. посвящена изучению взаимодействия между атомами углерода в различных решетках железа, а также влияния на него примесных атомов. Актуальность исследования связана с тем, что, несмотря на разработку большого числа перспективных композитных материалов, основным конструкционными материалами промышленности являются мартенситные стали – железоуглеродистые сплавы, легированные различными примесями. Причина высокой прочности таких сталей состоит в том, при резком охлаждении аустенита (ГЦК-решетка) содержащийся в стали углерод приводит к возникновению мартенситной структуры с ГЦТ- или ОЦК-решеткой (т.н. «закалка» стали). Природа мартенситного перехода до сих пор остается дискуссионной, однако хорошо известно, что она имеет бездиффузионный, т.е. коллективный характер, и связана с взаимодействием и упорядочением растворенных в железе атомов углерода. Поэтому для прояснения физической картины явления закалки, необходимо достоверно знать природу и особенности взаимодействия и упорядочения атомов углерода в ОЦК-, ГЦТ и ГЦК-железе. Изучение этого взаимодействия и упорядочения прямыми экспериментальными методами (включая изучение концентрационной зависимости активности углерода в железе) не привело к полному успеху, поэтому в настоящее время эту проблему пытаются решить методами компьютерного моделирования. В последние годы активно обсуждается идея использования структуры бескарбидного бейнита для улучшения механических свойств сталей. Идея состоит в легировании стали кремнием и алюминием, которые подавляют выделение карбидов Fe_3C при отпуске мартенсита, что приводит к увеличению содержания углерода в остаточном

аустените, что резко увеличивает прочность стали. Чтобы выяснить механизм данного явления, необходимо определить характер взаимодействия между атомами кремния и углерода в тройной системе Fe-Si-C. Это в свою очередь требует определения характеристик бинарных систем Fe-C и Fe-Si, таких, как равновесные параметры решетки, полная энергия системы, энергии растворения примесного компонента. Все указанные характеристики являются объектом первопринципного моделирования, проведенного в рецензируемой работе, что, несомненно, обеспечивают актуальность темы диссертационной работы.

Научная новизна диссертации заключается в том, что впервые в мировой литературе проведено изучение влияния типа решетки и магнитного порядка матрицы на характер взаимодействия пары легирующих атомов углерода в различных фазах железа. Расчет потенциальной энергии взаимодействия пары атомов C-C в решетке железа проводился в рамках теории функционала плотности с использованием полнопотенциального метода FLAPW в рамках одного и того же пакета WIEN-2k, обеспечивающего максимально высокую точность вычислений. Проведенное исследование позволило получить ряд оригинальных результатов:

- Установлено, что на всех расстояниях взаимодействие между парами C-C в ГЦК-железе носит отталкивательный характер, причём наиболее сильное отталкивание наблюдается между атомами углерода, располагающимися во второй координационной сфере. Далее третьей координационной сферы взаимодействие становится близким к нулю.
- Определены энергии C-C взаимодействия в тетрагональной решетке мартенсита. Показано, что учёт тетрагонального искажения изменяет энергии взаимодействия между атомами углерода до 10 % в сравнении с аналогичными величинами для ОЦК-железа. Результаты моделирования полностью подтверждают качественные выводы теории Зинера-Хачатуряна. Однако, обнаружено, что не учитываемый в данной теории химический вклад во взаимодействие атомов углерода сопоставим с деформационным.
- Разработана и реализована программа расчетов активности углерода в ГЦК- и ОЦК-решетках железа методом Монте-Карло. Проведено сравнение результатов моделирования для имеющихся в литературе наборов значений энергии C-C взаимодействий для разных координационных сфер с данными измерений активности углерода. Это позволило установить наиболее точные, из указанных, параметризации.

- Впервые прямым компьютерным экспериментом на основе метода Монте-Карло показано, что экспериментальная кривая активности углерода в γ -железе не позволяет однозначно определить характер С-С взаимодействия, поскольку может быть воспроизведена для различных наборов потенциалов взаимодействия между атомами углерода в первой и второй координационных сферах.
- Примесь кремния существенно изменяет взаимодействие углерод-углеродной пары в матрице железа, если атомы углерода являются ближайшими соседями атома кремния. Природа воздействия кремния на взаимодействие углерод-углерод связана с изменением магнитных моментов на атомах сплава.

Научная и практическая значимость диссертационной работы Ридного Я.М. состоит в следующем. Разработанный на основе теории функционала плотности подход закладывает научную основу понимания механизмов связи между атомами углерода в феррите, мартенсите и аустените, а также с примесными атомами. Результаты исследований, полученные с применением компьютерного моделирования, могут быть использованы для построения термодинамических моделей и расчета равновесных диаграмм состояния сплавов на основе системы Fe-C. Полученные данные о влиянии кремния на свойства ОЦК-железа системы Fe-C важны для разработки научных основ нового поколения бескарбидных бейнитных сталей.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием надежных вычислительных программных пакетов и апробацией результатов «первопринципных» расчетов путем сравнения с известными экспериментальными и теоретическими данными.

Основные результаты работы опубликованы в 12 статьях в журналах из перечня ВАК, и 4 статьях в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты диссертации представлены на 10 международных конференциях.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа, объемом 129 страниц машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 130 наименований.

В первой главе приведен обзор публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию взаимодействий углерод-углерод в различных фазах железа, а также влиянию на это взаимодействие примесей замещения. Приведён обзор данных об энтальпии растворения и активности атомов углерода в ОЦК- и ГЦК-фазах железа. Дана оценка работ по определению энергетических характеристик взаимодействия атомов углерода в железе методами статистической физики и термодинамики, а также на основе косвенных данных мессбауэровской спектроскопии.

Во второй главе детально описан использованный программный пакет моделирования WIEN2k и метод линейаризованных присоединенных плоских волн LAPW, который реализован в данном продукте. Отмечается, что LAPW является одним из наиболее точных методов расчета электронной структуры кристаллов в рамках теории функционала плотности. В данной главе представлены основы теории функционала плотности (DFT) и его наиболее распространенных приближений: приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA). WIEN2k позволяет с высокой точностью проводить расчет электронной структуры и полной энергии твердых тел, имеет широкий спектр рассчитываемых характеристик, регулярно обновляется и обладает качественной поддержкой пользователей. В главе изложена методика проведения расчетов и выбора параметров моделирования, которые влияют на точность и время сходимости расчетов.

В третьей главе методами первопринципного компьютерного моделирования изучается энергия растворения углерода, а также энергии взаимодействия пар углерод-углерод в различных координационных сферах в ОЦК- и ОЦТ-решетках железа. Наиболее важные результаты настоящей главы состоят в следующем. Во-первых, с помощью наиболее точного полнопотенциального метода первопринципного моделирования подтверждено, что знак взаимодействия между атомами углерода, находящимися в ближайшем соседстве, является положительным, а не отрицательным, как принимается в термодинамических CALPHAD-моделях. Во-вторых, энергия взаимодействия между углеродными парами в ОЦК- и ОЦТ-решетках спадает довольно медленно при их удалении друг от друга, в связи с чем взаимодействие между парами углерод-углерод находящимися во 2, 3, 4 и 5 координационных сферах оказывается также значительным.

В четвертой главе методами первопринципного компьютерного моделирования изучается энергия растворения углерода, а также энергии взаимодействия пар углерод-углерод в различных координационных сферах ГЦК-решётки железа. Отмечено, что в

отличие от ОЦК-растворов железо-углерод, данные об активности углерода в ГЦК-решетке являются важным источником информации об энергиях взаимодействия между парами С-С. Используемая в работе методика моделирования активности углерода методом Монте-Карло позволила изучить влияние параметров взаимодействия углерод-углерод на различных расстояниях на ход концентрационной зависимости активности. Было показано, что увеличение взаимодействия между парами углерод-углерод, как в первой, так и во второй координационных сферах приводит к существенному подъему кривой активности, а уменьшение - к смещению вниз. При этом влияние взаимодействий между парами, удаленными на большее расстояние, оказывает незначительный эффект на ход кривой активности.

В пятой главе исследовалось влияние примесей замещения на примере кремния на упорядочение углерода в ОЦК-железе. Показано, что кремний существенно изменяет взаимодействие между атомами углерода, если атомы углерода являются ближайшими соседями кремния. Для объяснения этого эффекта проведён расчёт магнитных моментов атомов в системе Fe-Si-C и обнаружено, что природа воздействия кремния на взаимодействие углерод-углерод связана с изменением магнитных моментов на атомах железа.

Автореферат диссертации отражает ее основное содержание, актуальность, научную новизну и другие ключевые моменты.

Результаты диссертации могут быть использованы для построения термодинамических моделей и расчета равновесных диаграмм состояния сплавов на основе системы Fe-C. Полученные данные о влиянии кремния на свойства ОЦК-железа системы Fe-C важны для разработки научных основ нового поколения бескарбидных бейнитных сталей.

Замечания по диссертации.

1. Автор исследует углерод в матрице железа, используя суперячейку из 32 атомов железа и двух атомов углерода. Если вычислить из этих данных концентрацию углерода, то она получается намного выше, чем в реальных сплавах. Насколько это может повлиять на сделанные в работе выводы?
2. По нашему мнению, утверждение автора о том, что выбранный полнопотенциальный подход является принципиальным моментом, позволяющим провести точные расчеты, является спорным. Обычный псевдопотенциальный расчет, в том числе с использованием приближения

полуостова (semi core), должен быть достаточным, так как здесь не исследуется высокоэнергетические процессы, приводящие к перестройке остовных состояний. В свою очередь время расчетов при использовании псевдопотенциалов сокращается на порядки.

3. Точность метода расчета разностных энергий, в частности энергии взаимодействия углерод – углерод, требует, как нам кажется, дополнительного обоснования, так как все эти величины получены как разность трех больших величин (каждая порядка 1 000 000 eV), в то время как конечное значение составляет величину меньшую, чем 1 eV. Не указано, например, от каких параметров модели и насколько зависят рассчитанные величины.
4. Дополнительного обсуждения требует вопрос, каким образом можно корректно провести сравнение расчетных величин, полученных при $T=0$ K, с опытными данными при конечных температурах.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы.

Заключение.

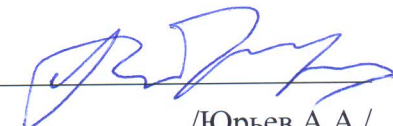
Диссертационная работа Ридного Я.М. «Взаимодействие примесей углерода в железе: ab initio моделирование» является законченным научным исследованием, в котором решена актуальная задача физики конденсированного состояния мартенситных сталей, связанная с определением особенностей взаимодействия примесей углерода в железе. Диссертационная работа выполнена с применением современных численных методов и теоретических подходов, по своему содержанию и выводам соответствует специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния», а также соответствует критериям п. II п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, а ее автор, Ридный Ярослав Максимович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Отзыв подготовил к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов Юрьев А.А.

Диссертация обсуждена на расширенном научном семинаре сотрудников лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН «17» октября 2019 года (протокол №72). На семинаре присутствовало 36 человек. Результаты голосования по проекту отзыва: «за» 36, «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Отзыв обсужден и одобрен Ученым советом ИМЕТ УрО РАН на заседании 18 октября 2019 г. протокол №10.

Юрьев Анатолий Аркадьевич
Старший научный сотрудник
лаборатории порошковых,
композиционных и наноматериалов
ИМЕТ УРО РАН
к.ф.-м.н., с.н.с.,
тел +7 (343) 232-90-78
e-mail: yurev_anatolii@mail.ru,



/Юрьев А.А./

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук
адрес: 620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
телефон: +7 (343) 267-91-24
e-mail: admin@imet.mplik.ru, сайт: imet-uran.ru

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Лаборатория порошковых, композиционных и наноматериалов (Екатеринбург)