

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

На правах рукописи



РИДНЫЙ Ярослав Максимович

Взаимодействие примесей углерода в железе: ab initio
моделирование

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., проф.

Мирзоев Александр Аминулаевич

Содержание

Введение	4
Глава 1. Современное состояние проблемы распределения углерода в железе	10
1.1. Теоретические основы распределения углерода в сталях	10
1.2. Компьютерное моделирование примесей углерода в ОЦК-железе	25
1.3. Компьютерное моделирование примесей углерода в ГЦК-железе	29
1.4. Выводы. Постановка задачи исследования	35
Глава 2. Методика расчётов в программном пакете WIEN2k	38
2.1. Первопринципные методы	38
2.2. Основы теории функционала плотности	39
2.3. Метод LAPW	42
2.4. Описание работы программного пакета WIEN2k	45
2.5. Расчёт активности углерода в железе методом Монте-Карло	47
2.6. Выводы	51
Глава 3. Моделирование углерода в ОЦК-железе	52
3.1. Оптимизация параметров моделирования для ОЦК-железа	52
3.2. Моделирование характеристик бинарной системы Fe-C	57
3.3. Расчёт энергий взаимодействия и активности углерода в ОЦК-железе	62
3.4. Выводы	67
Глава 4. Моделирование углерода в ГЦК-железе	70
4.1. Оптимизация параметров моделирования для ГЦК-железа	70
4.2. Расчёт в различных упорядоченных магнитных состояниях	75

4.3.	Методика расчёта неупорядоченного парамагнитного состояния	83
4.4.	Расчёт энергий взаимодействия и активности углерода в ГЦК-железе	86
4.5.	Выводы	94
Глава 5. Влияние примесей замещения на сплав железа с углеродом на примере кремния		
		96
5.1.	Оптимизация параметров моделирования для системы Fe-Si-C .	96
5.2.	Моделирование кремния в чистом ОЦК-железе.	97
5.3.	Моделирование характеристик системы Fe-Si-C.	102
5.4.	Выводы	109
Заключение		111
Литература		113

Введение

Актуальность работы. На долю железа и его сплавов приходится более 90 процентов суммарного количества металлов, применяемых в технике, пластмассы и полимеры заменяют их не более чем на 6-7 %. Основными конструкционными материалами являются стали – железоуглеродистые сплавы, допированные различными примесями. Это связано с тем, что внедрение всего лишь 1 ат.% углерода радикально повышает прочность железа. Железо является полиморфным металлом [1, 2]: при нагревании выше 911 °С низкотемпературное α -железо с ОЦК-решеткой превращается в γ -железо с ГЦК-решеткой. Углерод растворяется в обеих фазах железа, так что при температурах выше 723–911 °С существует аустенит – раствор углерода в γ -Fe, ниже этого интервала возникает феррит – раствор углерода в α -Fe [2]. Растворимость углерода в γ -Fe довольно высока – до 2 масс.%. Напротив, α -железо растворяет очень мало углерода, максимально 0,025 масс.%. Причина высокой прочности сталей с указанными особенностями состоит в том, что если нагретый аустенит резко охладить, то содержащийся в стали углерод приводит к возникновению мартенситного превращения (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 со 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- 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 ходе медленного охлаждения аустенита, он превращается в феррит, а избыток углерода сверх равновесной концентрации выделяется в виде карбида Fe_3C . Многочисленными экспериментами установлено, что наличие кремния повышает количество углерода растворённого в феррите, и понижает количество карбида Fe_3C [3]. Однако, причины этого до сих пор остаются неясными. 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, величины магнитных моментов на атомах компонентов и средний магнитный момент системы.

Основной целью данной работы являлось изучение методами компьютерного моделирования взаимодействия атомов углерода в феррите, мартенсите и аустените, а также влияние на него примесей на примере кремния. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Методами первопринципного моделирования провести расчеты электронной и атомной структуры железа, содержащих примесные атомы углерода и кремния для различных магнитных фаз сплава.
2. Вычислить энергию взаимодействия между атомами углерода на различных расстояниях в матрице ОЦК- и ГЦК-железа, а также энергии растворения атомов углерода в них.
3. Методом Монте-Карло с учётом найденных энергий взаимодействия пар C-C для различных координационных сфер, провести расчёты активности углерода в ОЦК- и ГЦК-железе для сравнения с экспериментом и проверки достоверности полученных результатов.
4. Провести оценку влияния легирующих примесей на характер взаимо-

действия углерод-углерод в железе на примере системы Fe-Si-C. Вычислить энергии взаимодействия между примесными атомами (C-C, Si-Si и Si-C) в ОЦК-железе.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих результатов и положений, которые выносятся на защиту:

1. Разработана методика первопринципного моделирования и рассчитаны энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе в парамагнитном состоянии. Аналогичное моделирование проведено также для двух антиферромагнитных структур, приводят к значительной ошибке.
2. 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.
3. Методами первопринципного моделирования 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 учтённый нами химический вклад во взаимодействие атомов углерода сопоставим с деформационным.
4. Разработана и реализована программа расчетов активности углерода в ГЦК- и ОЦК-решетках железа методом Монте-Карло. Проведено сравнение результатов моделирования для имеющихся в литературе набо-

ров значений энергии С-С взаимодействий для разных координационных сфер с данными измерений активности углерода. Это позволило установить наиболее точные из указанных параметризаций.

5. Впервые прямым компьютерным экспериментом на основе метода Монте-Карло показано, что одну и ту же кривую активности углерода в γ -железе можно получить, используя различные потенциалы взаимодействия между атомами углерода.
6. 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 ценность диссертационной работы 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.

Апробация работы Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (г. Екатеринбург, 2018); 52 Школа ПИЯФ и Молодёжная конференция по физике конденсированного состояния

(г. Санкт-Петербург, 2018); XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2017); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2017); Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», посвященная 60-летию Института физики ДНЦ РАН и 110-летию Х.И. Амирханова (г. Махачкала, 2017); XIII Международная конференция «Заббахинские научные чтения» (г. Снежинск, 2017); 13-й Российский симпозиум фундаментальные основы атомистического мультимасштабного моделирования ФОАММ-2016 (г. Новый Афон, 2016); Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXVI» (г. Екатеринбург, 2016); Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ISFM-2015 (г. Новосибирск, 2015); XIII Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии» (г. Казань, 2015); Международная конференция посвящённая 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г. Челябинск, 2015); XIX Международная научная конференция молодых ученых и специалистов посвящённая 100-летию Ф.Л. Шапиро «ОМУС-2015» (г. Москва, 2015); XVIII Международная научная конференция молодых ученых и специалистов посвящённая 105-летию Николая Николаевича Боголюбова «ОМУС-2014» (г. Москва, 2014); V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2013).

Часть разделов данной работы были выполнены в рамках реализации грантов РФФИ № 13-03-00138, № 14-03-00618-а и № 16-03-00486 А, гранта РНФ № 16-19-10252.

Материалы диссертации опубликованы в 26 печатных работах, в том числе 12 статей в журналах из списка ВАК, 4 публикаций в журналах, индекси-

руемых Scopus и Web of Science.

Достоверность научных результатов обеспечивается использованием достаточно надежных и апробированных в мировой литературе теоретических методов и пакетов программ компьютерного моделирования. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными экспериментов и компьютерного моделирования, полученными другими авторами.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2011-2019 гг. Работа выполнена на кафедре физики наноразмерных систем физического факультета Южно-Уральского государственного университета. В получении всех представленных в диссертации результатов автор принимал непосредственное участие. Подготовка к публикации полученных данных проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографии. Полный объем диссертации 129 страниц, работа содержит 50 формул, 44 рисунка, 29 таблиц и список литературы, включающий 130 наименований.

Работа состоит из пяти глав с введением и заключением. В первой главе приведен обзор литературы и обоснована актуальность проводимого исследования. Во второй главе представлено описание используемых в работе методик моделирования. В третьей главе приведены результаты первопринципного моделирования взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе. В главе 4 приведены результаты первопринципного моделирования взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе. Последняя глава посвящена влиянию примесей кремния на свойства твердых растворов железо-углерод.

Глава 1

Современное состояние проблемы распределения углерода в железе

1.1. Теоретические основы распределения углерода в сталях

Благодаря высокой прочности стали остаются основными конструкционными материалами, несмотря на развитие производства пластмасс, керамики, композитов. Основой любой стали является твердый раствор углерода в железе. Прочностные свойства стали существенно зависят от структурных особенностей этого раствора, которые в свою очередь определяются характером взаимодействия между атомами углерода в решетке железа. Железо является полиморфным металлом [1, 2]: при нагревании выше $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ низкотемпературное α -железо с ОЦК-решеткой превращается в γ -железо с ГЦК-решеткой (рис. 1.1).

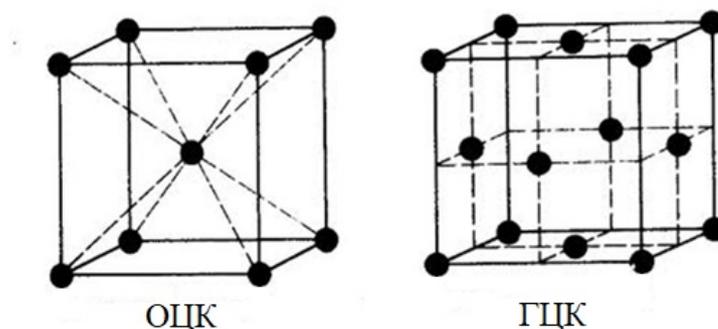


Рис. 1.1. Элементарная ячейка ОЦК- и ГЦК-железа.

Ниже в таблице 1.1 представлены фазы железа, их структуры и температурные интервалы, в которых они существуют при нормальном давлении [4]. Фаза железа с ОЦК-решеткой (α - железо) обладает ферромагнитными свойствами с температурой Кюри $T_c=1043\text{ K}$. Существование еще одной высокотемпературной парамагнитной модификации железа с ОЦК-структурой

обусловлено ролью ферромагнитной составляющей свободной энергии $F(T)$ β - и δ -железа.

Таблица 1.1

Фазы в железе при нормальном атмосферном давлении.

Фазы	Структура	Фаза	Температурная область, К
α	ОЦК	Ферромагнитная	до 1043
β	ОЦК	Парамагнитная	1043-1184
γ	ГЦК	Парамагнитная	1184-1665
δ	ОЦК	Парамагнитная	1665-1812

Параметры решетки ОЦК и ГЦК - структур железа экспериментально определяются по положениям дифракционных пиков стандартными методами. На рис. 1.2 приводится кривая изменения параметра решетки в зависимости от температуры [5].

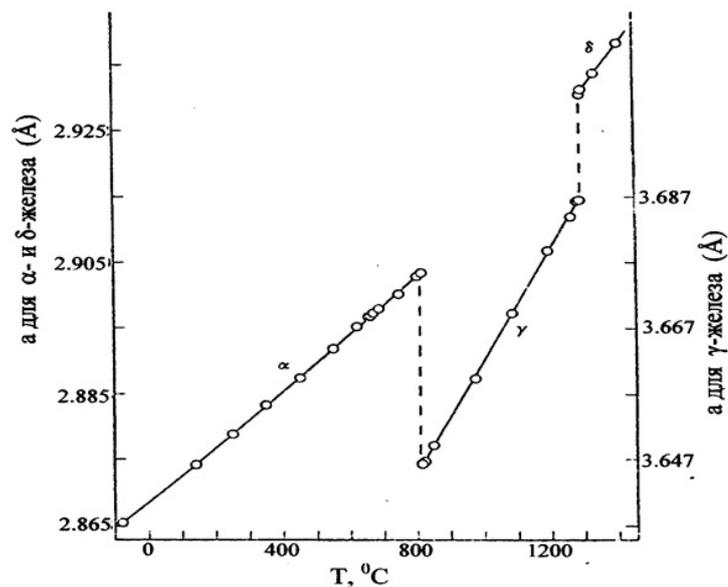


Рис. 1.2. Температурная зависимость параметра решетки α -, γ - и δ -модификаций железа [5].

В работе [6] были уточнены результаты на более чистых образцах (99,98

весовых %) с помощью электронных счетчиков рентгеновского излучения исследовались изменения параметров решетки α -, β -, γ - и δ -модификаций железа в широком интервале температур (рис. 1.3). Расчеты изменения удельного объема по данным работы Басинского [5] показывают, что переход в железе из α -модификации в γ -модификацию, происходящий при температуре 1189 К, сопровождается уменьшением объема на $\Delta V = -0,075 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, а переход из γ -модификации в δ -модификацию (1667 К) – увеличением объема на $\Delta V = 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

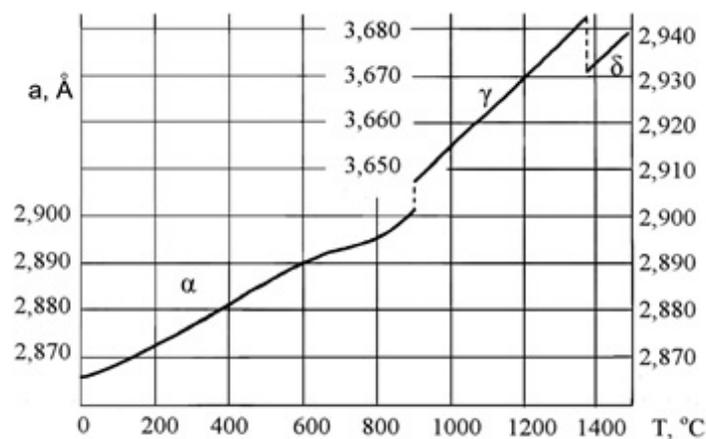


Рис. 1.3. Температурная зависимость параметра решетки (Å) α -, γ - и δ -модификаций железа [6].

Из сказанного выше следует, что параметр решетки железа напрямую связан с его магнитным состоянием. Поэтому при первопринципном моделировании Fe и его сплавов важное значение имеет одновременное определение параметра решетки решётки и магнитных моментов атомов. Дело в том, что указанные параметры могут быть измерены экспериментально, в отличие от энергий взаимодействия между атомами углерода. Совпадение экспериментальных и расчетных данных позволяет судить о достоверности проведенного моделирования. В работе Хамелшожа [7], экстраполяцией экспериментальных результатов, была получена зависимость параметра решётки аустенита от содержания углерода. Было получено, что увеличение концентрации уг-

лерода на 1 % увеличивает параметр решётки на $0,006 \text{ \AA}$, с погрешностью $= 0,0002 \text{ \AA}$. Асет в своей работе [8] с помощью дилатометрического метода вычислил параметр решётки антиферромагнитного ГЦК-железа, который составил $3,562 \text{ \AA}$.

В работах [9–11] нейтронографическим анализом исследовали железо в различных магнитных состояниях. Экстраполяцией полученных результатов, был найден магнитный момент чистого парамагнитного ГЦК-железа и антиферромагнитного ГЦК-железа, которые составили $0,6$ и $0,5 \mu_B$, соответственно. Это совпадает с термодинамической оценкой Вейса [12]. Магнитный момент ОЦК-железа - величина давно известная и равная $2,22 \mu_B$ [13].

Чистое железо - достаточно пластичный материал [4]. Однако, если внедрить в решетку железа атомы углерода, то они будут препятствиями для перемещения линейных дефектов кристаллической структуры металлов — дислокаций, тем самым препятствуя механической деформации сплава. Эта особенность позволяет существенно повысить твёрдость сплавов. Например, внедрение всего лишь 1 ат.% углерода радикально повышает прочность железа. Углерод растворяется в обеих фазах железа, так что при температурах выше $723\text{--}911 \text{ }^\circ\text{C}$ существует аустенит – раствор углерода в $\gamma\text{-Fe}$, ниже этого интервала возникает феррит – раствор углерода в $\alpha\text{-Fe}$ [2]. Растворимость углерода в $\gamma\text{-Fe}$ довольно высока – до 2 масс.%. Напротив, $\alpha\text{-железо}$ растворяет очень мало углерода. Наибольшая растворимость ($0,025$ масс.% угл.) наблюдается при $723 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе медленного охлаждения аустенита, он превращается в феррит, а избыток углерода сверх равновесной концентрации выделяется в виде карбида Fe_3C . Поэтому превращение аустенита при охлаждении стали, помимо перестройки решетки, требует прохождения процесса диффузии углерода в аустените и феррите.

Сплавы железа, содержащие от $0,03$ до $2,14$ масс.% углерода, называют сталями. Структура стали в равновесном состоянии определяется содержанием

ем в ней углерода. По концентрации углерода различают низкоуглеродистые (менее 0,3 масс.% углерода), среднеуглеродистые (0,3-0,7 масс.% углерода) и высокоуглеродистые (0,7-2,14 масс.% углерода). При увеличении концентрации больше 2,14 масс.% углерода (см. рис. 1.4), в железе начинает выделяться цементит Fe_3C и оно превращается в чугуны. Чугуны отличаются от стали по составу более высоким содержанием углерода, по технологическим свойствам лучшими литейными качествами и малой способностью к пластической деформации. Чугун, как правило, дешевле стали. Однако он более хрупкий чем сталь. У стали прочность и твердость выше, чем у хрупкого чугуна. Применение чугуна и стали определяется характеристиками, которые необходимо получить.

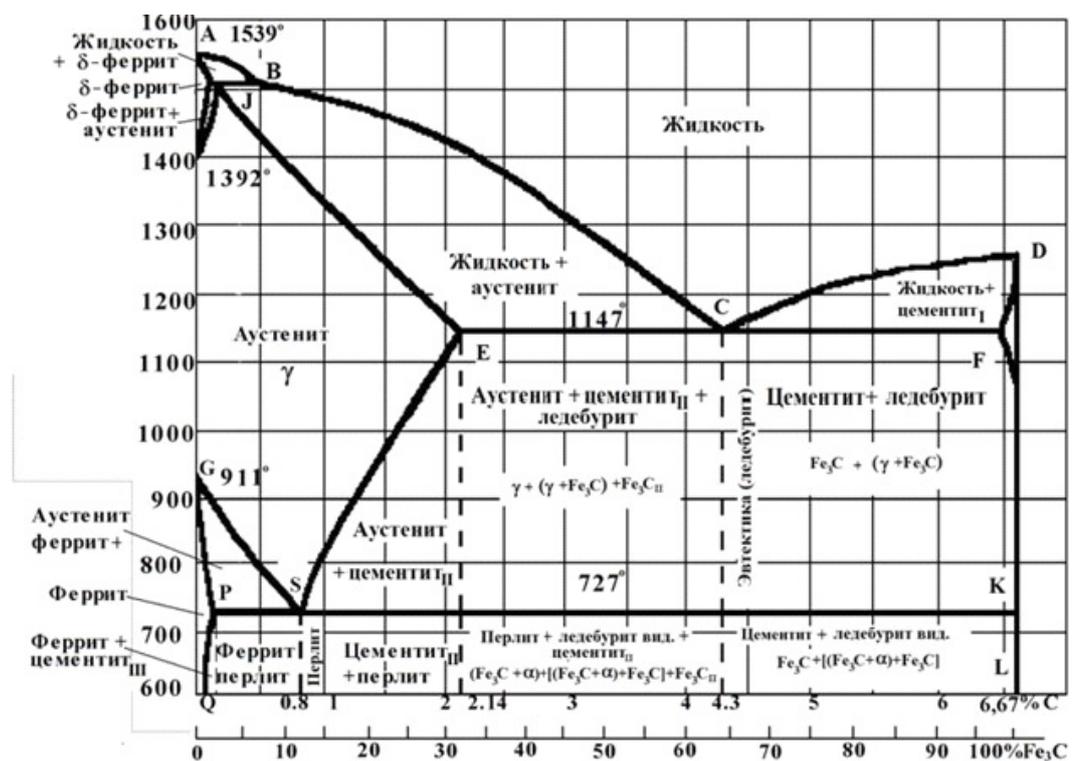


Рис. 1.4. Диаграмма состояния Fe-C.

На фазовой диаграмме в левом нижнем углу расположена область, твердых растворов углерода в кубическом ОЦК-железе, называемых ферритом. Выше области феррита по температуре располагается область твердых рас-

творов углерода в кубическом ГЦК-железе. Правее на фазовой диаграмме располагается карбид железа Fe_3C , называемый цементитом. Концентрация углерода в цементите 6,67 масс.% углерода — предельная для железоуглеродистых сплавов. Цементит имеет орторомбическую кристаллическую решётку, очень твёрд и хрупок, слабо магнитен до 210 °С. В зависимости от условий кристаллизации и последующей обработки цементит может иметь различную форму — равноосных зёрен, сетки по границам зёрен, пластин, а также видманштеттову структуру. Цементит в разных количествах, в зависимости от концентрации, присутствует в железоуглеродистых сплавах уже при малых содержаниях углерода. Он формируется в процессе кристаллизации чугуна из расплава, а в сталях выделяется при охлаждении аустенита.

В работе [14] с помощью нейтронной дифракции была получена зависимость параметра решётки аустенита от температуры и концентрации углерода и феррита только от температуры. Для аустенита (1.1) и феррита (1.2) формулы:

$$a(X_c, T) = (3,6308 + 0,0075 * X_c)(1 + (24,9 - 0,6 * X_c) * 10^{-6} * (T - 1000)) \quad (1.1)$$

$$a(T) = 2,8863 * (1 + 1,75 * 10^{-6} * (T - 800)) \quad (1.2)$$

где $a(X_c, T)$ - параметр решётки в Å, X_c - ат.%С, T - температура в К.

Энергия растворения – это важнейшая термодинамическая характеристика, которая необходима для подбора режимов выплавки стали. Энергия растворения углерода в ОЦК-железе была получена в работах [15–19]. С помощью экспериментальных методов Данн с соавторами [16] вычислили энергию растворения углерода в феррите. При температуре 1000 К, значение составило 1,01 эВ. Температурный интервал измерений составил от 848 до 1098 К. В работе Лобо [17] в интервале температур от 955 до 1000 К было получена энергия растворения равная $1,165 \pm 0,025$ эВ. Шумилов [15] проводя измерения в интервале температур от 773 до 993 К получил энергию растворения

равную 0,6-0,78 эВ. Очень большой интервал возможных значений энергии получен Шлирманном [18]. Проводя экспериментальные измерения при температурах от 873 до 1073 К, он получил энергию растворения 0,63–0,98 эВ (табл. 1.2). В работе Чипмана [19] экспериментальными методами в температурном диапазоне от 500 до 1768 К исследовали α - и δ -Fe и получили энергию растворения углерода равную 1,1 эВ. В книге Могутнова [20] приведена энергия растворения углерода в ОЦК-железе $E=1,045$ эВ.

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе была получена в работах [19–24]. В работе [23] была получена энтальпия растворения углерода в ГЦК-железе, которая составила $0,42 \pm 0,02$ эВ. Расчёты проводились при температурах 1056, 1086, 1121 К. В работе Чипмана [19] экспериментальными методами получили энергию растворения углерода в ГЦК-железе равную 0,46 эВ. В книге Могутнова [20] приведено вычисление энергий растворения на основе термодинамического анализа, из которого следует, что энергия составила 0,42 эВ. Эти данные хорошо согласуются с работой Шифлета [21] $0,43 \pm 0,03$ эВ и Смита [24] 0,43 эВ. В работе Густафсона [22] экспериментальными методами получили более низкую энергию растворения углерода в ГЦК-железе. Она составила 0,36 эВ. Энергии растворения углерода в ОЦК- и ГЦК-железе приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Энергия растворения углерода в железе, эВ.

Структура	Энергия растворения
ОЦК	0,6-1,19 [15–19]
ГЦК	0,36-0,46 [19–24]

Из таблицы 1.2 видно, что энергия растворения углерода в ОЦК-железе находится в интервале 0,6-1,19 эВ, а в ГЦК-железе 0,36-0,46 эВ. На данный

момент времени нет надёжных экспериментальных методов, для её определения. Поэтому для уточнения данной величины логично обратиться к методам первопринципного компьютерного моделирования.

Как известно, чтобы сделать сталь одновременно твердой, прочной и упруго-пластичной, проводят процедуру закалки - быстрого охлаждения из раскаленного состояния (аустенит) к комнатным температурам, при которых равновесным является ОЦК-феррит. При высокой скорости закалки в системе Fe-C углерод не успевает покинуть образующуюся ОЦК-решетку, в результате чего возникает неравновесная структура с тетрагональной решеткой, представляющая собой пересыщенный твердый раствор углерода в феррите и называемая мартенситом.

Физический механизм образования мартенсита принципиально отличается от механизма других процессов, происходящих в стали при нагреве и охлаждении. Другие процессы имеют диффузионный характер, то есть атомы перемещаются с малой скоростью, например, при медленном охлаждении аустенита создаются зародыши кристаллов феррита и цементита, к ним в результате диффузии пристраиваются дополнительные атомы. Мартенситное превращение бездиффузионно (сдвиговое превращение), атомы перемещаются с большой скоростью по сдвиговому механизму.

В условиях быстрого охлаждения аустенита, когда диффузия углерода подавлена, происходит бездиффузионное мартенситное превращение, при котором все атомы углерода принудительно переходят в решетку мартенсита, а последняя, хотя и похожа на решетку α -железа, но имеет слабую тетрагональность [1, 2, 25]. Возникновение тетрагональности и бездиффузионный характер мартенситного ГЦК-ОЦК превращения был объяснен Бейном, который обратил внимание, что ГЦК-решетку можно превратить в объемно-центрированный куб при небольшом сжатии вдоль оси Z и растяжении в направлениях осей OX и OY (бейновская деформация). Октапоры ГЦК-решетки вместе с

располагающимися в них атомами углерода переходят только в октапоры типа Z решетки ОЦК-железа. При этом все атомы углерода растягивают решетку в одном Z -направлении, и она из кубической превращается в тетрагональную (рис. 1.5). Хотя теория Бейна общепризнана, вопрос теоретического обоснования ее справедливости остается открытым.

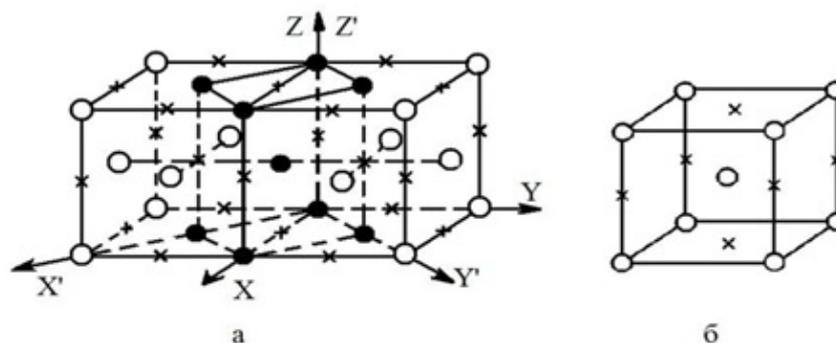


Рис. 1.5. Процесс мартенситного перехода проходящий через деформацию Бейна. Слева под а) ГЦК-решётка, справа под б) ОЦТ-решётка. Круглишки атомы железа, крестики возможные расположения атомов углерода.

В связи с этим, вопрос о распределении атомов углерода в ГЦК-решетке железа и их упорядочении остаётся очень важным. Очевидно, что мартенсит наследует расположение атомов углерода в аустените, которое в свою очередь зависит от характера взаимодействия соседних атомов углерода. Состояние атомов углерода после превращения является полностью упорядоченным. Однако, оно не является термодинамически равновесным при температурах отличных от 0 К. Следовательно, за бездиффузионным превращением должно происходить диффузионное перераспределение атомов углерода до состояния, отвечающего равновесию при заданной температуре и составе. Кроме того, деформация Бейна дает столь значительные различия в кристаллических решетках мартенсита и аустенита, что сопряжение двух фаз приводит к очень большим внутренним напряжениям.

Зинером [26], а позднее Хачатуряном и Шаталовым в работах [25, 27] бы-

ла создана термодинамическая теория мартенситного перехода, основанная на общей теории упорядочения в растворах внедрения, при деформационном характере потенциалов взаимодействия. В рамках данной теории, Хачатуряном были рассчитаны энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе [25]. Позднее Надутовым [28] теория Хачатуряна была применена для расчёта энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе.

Равновесное распределение атомов углерода по позициям X, Y и Z решетки пор определяется условием минимума свободной энергии Гиббса [29, 30].

$$G = E + PV - TS \quad (1.3)$$

Однако мы будем рассматривать небольшие давления, порядка атмосферного. Тогда слагаемым PV можно пренебречь, а

$$G \simeq F = E - TS \quad (1.4)$$

где F - свободная энергия Гиббса, E - часть энергии, зависящая от параметра порядка.

В растворе внедрения примесные атомы взаимодействуют друг с другом посредством искажения кристаллической решетки растворителя, что приводит к образованию определенных конфигураций примесных атомов, которые обеспечивают минимум упругой энергии. Данное взаимодействие получило название деформационного [31]. Взаимодействия атомов углерода вычисленное данным методом для первых трёх координационных сфер носит притягивающий характер, что не согласуется с работами других авторов. Ошибка связана с отсутствием учёта химического взаимодействия.

Дальнейшим развитием теории упорядочения стали работы Удянского [32, 33], в которых были использованы современные методы компьютерного моделирования. Более подробно они рассмотрены в следующей главе.

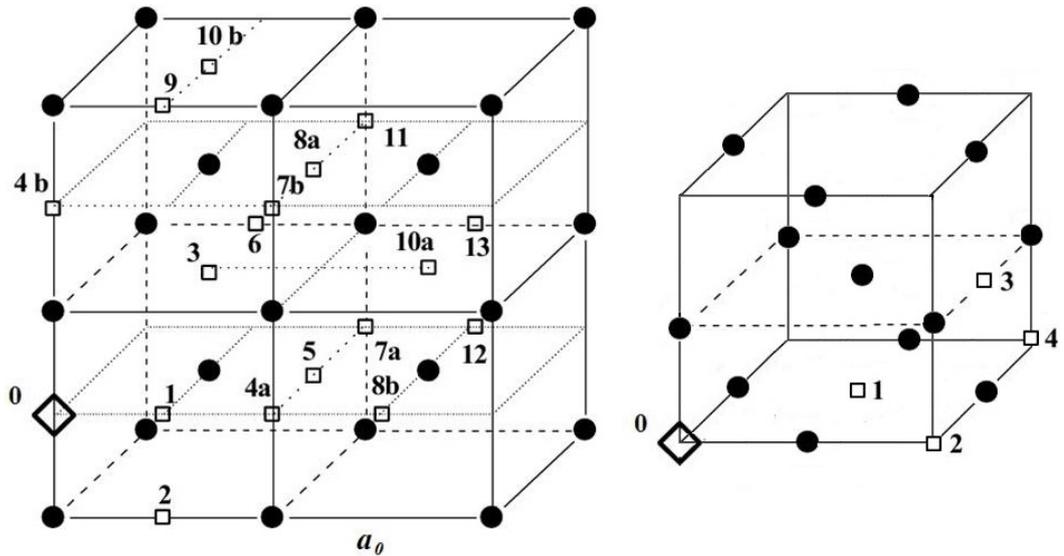


Рис. 1.6. Возможные расположения атомов углерода в ОЦК- и ГЦК-железе. Чёрные круги атомы железа, квадраты атомы углерода. Отчёт идёт от атома номер ноль.

В работе Фишера [34] термодинамическим анализом получено, что в ОЦК-железе атомы углерода формируют пары в третьей и пятой координационных сферах (рис. 1.6), энергии взаимодействия составили $-0,11$ эВ и $-0,07$ эВ. Шифлетом в работе [21] термодинамическим анализом получена энергия взаимодействия атомов углерода в первой координационной сфере в аустените, которая составила $0,07$ эВ. Моу [35] считал, что энергия взаимодействия в аустените и феррите в первой сфере больше чем $1,55$ эВ. В книге Котрелла [36] взаимодействие атомов углерода на дистанции r определялось формулой:

$$U_{rep} = 1856 * \exp(-35,75 * r) \quad (1.5)$$

Энергия взаимодействия в первой сфере для ГЦК-железа составила $0,23$ эВ, для ОЦК-железа $11,2$ эВ.

Среди многочисленных характеристик аустенита наиболее чувствительной к особенностям распределения атомов углерода оказалась активность углерода [37]. Наиболее надёжными являются экспериментальные данные по активности углерода и его растворимости в матрице железа [17, 38, 39].

Вагнер с сотрудниками [40] показали, что при отсутствии взаимодей-

ствия между атомами углерода величина активности углерода в ГЦК-железе α_c^γ задается выражением:

$$\alpha_c^\gamma = \frac{x_c}{1 - \beta x_c} \quad (1.6)$$

где x_c – доля атомов углерода в сплаве, коэффициент $\beta = 2$. Однако результаты экспериментального изучения активности углерода в γ -железе показали, что величина α_c^γ с увеличением содержания углерода возрастает сильнее, чем это предписывает формула 1.6. Было высказано предположение, что это обстоятельство связано с наличием отталкивания между ближайшими атомами углерода, что и приводит к уменьшению числа возможных мест их расположения. Темкиным и Шварцманом [41], а затем Кауфманом [42] была разработана модель блокировки, в которой выдвинуто предположение, что каждый атом С блокирует, т.е. делает недоступным для заполнения другими атомами углерода, некоторое число m октапоров, ближайших к нему. В этом варианте:

$$\ln \alpha_c^\gamma = \ln \frac{x_c}{1 - (m + 1)x_c} \quad (1.7)$$

Параметру m придавали значение 5 в [43], и 4 в [41]. Последнее значение можно интерпретировать в модели, что атомы углерода занимают только октапоровы, расположенные в центре кубов. Кауфман в работе [42] предположил, что атомы углерода в феррите и аустените имеют бесконечно сильное отталкивание в первой координационной сфере, что не является реалистичным. Даркен и Смит [24] математически оформили данную идею, введя величину ε – энергию взаимодействия рассматриваемого атома углерода с другими атомами С, расположенными в любой из 12 октапоров ближайшего окружения. Окончательный результат для активности оказался таким:

$$\alpha_c^\gamma = \frac{x_c}{1 - (14 - 12\theta)x_c} \quad (1.8)$$

где $\theta = \exp(-\varepsilon/kT)$. Сопоставление с экспериментальными данными для активности углерода позволило определить величину $\varepsilon = 0,065$ эВ/атом, что для

1200 К дает $\beta=7,6$. Видно, что учет отталкивания действительно увеличивает активность углерода в растворе.

Последовательная статистико-термодинамическая теория активности в квазихимическом приближении, основанная на учете взаимодействия между атомами углерода в первой координационной сфере, была впервые предложена Кожеуровым [44]. Позднее она была обобщена Маклелланом [45–47] на случай взаимодействия пар атомов углерода не только в первой, но и второй, и третьей координационных сферах с использованием метода моментов Кирквуда. В работе [48] для описания раствора углерода в аустените была использована модель центрального атома. Однако все эти модели недостаточно точно оценивают корреляции в расположении взаимодействующих пар атомов С, и поэтому приводят к ошибкам в расчете конфигурационной энтропии твердого раствора [48].

Характер взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-решетке железа, определяющий их упорядочение и особенности упрочнения при последующей закалке на мартенсит, является одним из важнейших для физического металловедения. В последнее время для термодинамического описания подобных взаимодействий широкое применение получил т.н. CALPHAD-метод [49], который оказался чрезвычайно удачным при расчёте диаграмм фазового равновесия сплавов. Для системы Fe-C часто используют термодинамические параметры, полученные Густафсоном [22]. Попов с сотрудниками [49–51] продолжил развитие этого метода. Однако функции, использованные Густафсоном, получены в рамках модели регулярных растворов и отражают только взаимодействие пар ближайших атомов углерода.

Важные данные о распределении углерода в ГЦК-железе получены в экспериментах по ядерному гамма-резонансу (ЯГР) [28, 52–54] и внутреннему трению [55]. ЯГР-спектр аустенита имеет особенности, заключающиеся в существовании центрального максимума от атомов железа, не имеющих в сво-

ем окружении атомов углерода, и дублета от атомов железа, соседствующих с углеродом в ближайших междоузлиях. Гаврилюк В.Г. [52] и Надутов В.М. [28] сделали подробный обзор мёссбауэровских исследований распределения углерода в аустените. Было отмечено, что большинство авторов склоняются в пользу модели жесткого отталкивания, т.е. блокировки октапор не только в первой, но и во второй координационной сфере. Этот вывод согласуется с результатами расчета энергии взаимодействия пары атомов углерода при их расположении в первом и втором соседствах 0,15 эВ и 0,4 эВ, полученного Гаврилюком В.Г. методом функций Грина [52]. В диссертации Надутова В.М. [28], методом Монте-Карло, были получены области возможных значений энергий взаимодействия атомов углерода в первой и второй координационных сферах на основании мёссбауэровских экспериментов. Было показано, что энергия отталкивания атомов углерода в первой координационной сфере находится в интервале от -0,015 до 0,045 эВ, а во второй координационной сфере в разы превышает отталкивание в первой сфере и превосходит величину 0,08 эВ. Этим же методом Ода [53] (в первой сфере энергия 0,036 эВ, во второй 0,075 эВ) и Блантер [54] (в первой сфере энергия 0,115 эВ, во второй 0,169 эВ) получили энергетические параметры в первой и второй сфере. У них также отталкивание во второй сфере, сильнее чем в первой. В дальнейшем Созинов [56] повторил расчёт Оды [53] и сделал дополнительную проверку энергий взаимодействия с учётом активности углерода, как и Блантер [54]. Однако, по-прежнему, полученные значения нельзя считать точными, поскольку метод их получения достаточно приближенный, способный лишь качественно оценить характер взаимодействия.

Наиболее современным и более точным является подход Большова Л.А. названный теория малоконцентрированных растворов [57, 58]. В этом методе совокупность атомов углерода в аустените рассматривается как взаимодействующий решеточный газ, к которому применяется метод группового раз-

ложения Майера [59] теории неидеальных газов. Групповое разложение приводит к точному выражению для свободной энергии системы в области концентраций углерода ниже некоторого критического значения, при котором групповое разложение начинает расходиться. Однако величина критической концентрации сама зависит от энергетических параметров С-С взаимодействия: чем взаимодействие сильнее, тем ниже будет критическое значение, причем в общем виде оценить данную зависимость крайне сложно. Данные по энергиям взаимодействия между атомами углерода в ГЦК- и ОЦК-железе, имеющиеся в литературе, внесены в таблицы 1.3, 1.4.

Таблица 1.3

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, эВ

Номер КС	1	2	3	4
Терм. [21, 24, 37, 40, 44, 60]	0,065-1,55	-	-	-
ММ Кирквуда [45]	0,087	-	-	-
ММ Кирквуда [46]	0,078	0,039	-	-
ММ Кирквуда [47]	0,087	0,0087	0,0043	-
Теория МР [57]	0,036	0,075	-	-
Модель блокировки [42]	∞	0	0	0
Функции Грина [52]	0,15	0,4	-	-
Мессбаур. спектр. [53]	0,036	0,075	-	-
Мессбаур. спектр. [54]	0,115	0,169	-	-
Мессбаур. спектр. [28]	от -0,015 до 0,045	>0,08	-	-
Теория упр. [28]	0,07	0,066	-0,056	<0,028

Как видно из таблиц 1.4 и 1.3 значения энергий взаимодействия между атомами углерода имеют очень большой разброс. Для ГЦК-железа видно, что в первых двух координационных сферах наблюдается отталкивание, причём отталкивание во второй координационной сфере сильнее чем в первой.

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе, эВ

Номер КС	Терм. [34–36]	Теория упр. [25]	Модель блокировки [42]
1	0-11,2	-1,18	∞
2	>0	-0,23	0
3	-0,11	-0,31	0
4a	>0	-0,18	0
4b	>0	1,33	0
5	-0,07	0,07	0
8a	-	-0,02	0

В то же время точное знание характера углерод – углеродного взаимодействия позволило бы намного точнее прогнозировать фазовые диаграммы и свойства сплавов железа и сталей. Поэтому в последние годы все большее внимание уделяется методам компьютерного моделирования из первых принципов, главным достоинством которых является отсутствие каких-либо входных данных, влияющих на достоверность результатов. Рассмотрим основные результаты исследования поведения атомов углерода в железе, полученные методами компьютерного моделирования отдельно для ОЦК- и ГЦК-фаз.

1.2. Компьютерное моделирование примесей углерода в ОЦК-железе

В данной главе производится рассмотрение растворения углерода в ОЦК-железе. Методами компьютерного моделирования, включающими обычные молекулярно-динамические расчеты с использованием ЕАМ-потенциалов [61], первопринципные псевдопотенциальные [33, 62–66] и полнопотенциальные [67–71] методы теории функционала плотности были рассчитаны парамет-

ры решетки и магнитные моменты атомов в феррите и мартенсите. Метод молекулярной динамики применяется, когда нам не столько важна точность, сколько интересно расположение атомов, выявление закономерностей их расположения, возможные скопления атомов и дислокации. Этот метод позволяет моделировать системы, состоящие из миллионов атомов, т.е. моделировать процессы, протекающие в макроскопических объемах (диффузия, пластическая деформация, дислокации и т.п.).

Моделирование из первых принципов можно проводить двумя методами: с использованием псевдопотенциалов или на основе полнопотенциальных расчетов. Основная идея моделирования псевдопотенциалами состоит в том, что во взаимодействиях основную роль играют валентные электроны. Поэтому их описывают плоскими волнами, а вклад остальных электронов (остовных и полуостовных) заменяют эффективным псевдопотенциалом. Этим методом удобно описывать чистые вещества, в которых не происходит изменения локальной электронной структуры при переходе от одной точки к другой, удаление или внедрение других атомов. В случае, когда железо легируется примесями, особенно примесями внедрения, к числу которых относится углерод, использование одинакового псевдопотенциала для всех атомов железа будет обязательно сопровождаться некоторой ошибкой. Полнопотенциальные методы (FLAPW), в которых внутренние электронные оболочки атомов учитываются точно, значительно более ресурсозатратны, но при этом позволяют получить более точный результат.

Результаты первопринципного моделирования показали, что при растворении углерод расталкивает атомы железа в первом окружении и притягивает атомы железа во втором окружении, образуя тетрагональную решётку мартенсита [63, 72]. Хотелось бы отдельно отметить работу Джианг [73], в которой достаточно надежно была вычислена энергия растворения углерода в ОЦК-железе (таблица 1.5). Моделирование проводилось при фиксированном

параметре решётки $a=2,86 \text{ \AA}$. Углерод растворялся в суперячейки из 16, 54 и 128 атомов железа.

Таблица 1.5

Энергия растворения углерода в ОЦК-железе, эВ

Суперячейка	Энергия растворения
Fe16C	0,58
Fe54C	0,72
Fe128C	0,74

Из анализа таблицы 1.5 видно, что значения энергии растворения углерода перестаёт изменяться после использования суперячейки из 128 атомов. Значение энергии растворения в суперячейки из 54 атомов отличается всего на 0,02 эВ. Аналогичные результаты получены Хэпбурном в работе [74], где энергия растворения углерода была оценена в 0,7 эВ. Данные работ [73, 74], в сравнении с имеющимися экспериментальными данными, представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Энергия растворения углерода в ОЦК-железе, эВ

Работы	Энергия растворения
Эксп. [15–19]	0,6-1,19
[73, 74]	0,7-0,74

Из анализа таблицы 1.6 следует, что энергия растворения углерода в ОЦК-железе составляет примерно 0,7 эВ. Это совпадает с экспериментальными результатами. Отметим, однако, что данные результаты получены псевдопотенциальными методами, а значит содержат определенные ошибки, связанные с приближенным учетом электронов остова. Поэтому желательно прове-

сти уточнение значения энергии растворения, проводя вычисления полнопотенциальным методом.

Вычисление энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе проводилось методами молекулярной динамики в работах [32, 72, 75] и первопринципными псевдопотенциальными методами в работах [33, 62–66]. Более точные полнопотенциальные расчеты указанных энергий до настоящего времени в мировой литературе отсутствуют.

Следует особо отметить работу Удянского [33] и Рубана [65]. В работе Удянского деформационное взаимодействие между атомами углерода, рассмотренное в теории Хачатуряна [25], было дополнено учетом химического взаимодействия между атомами в растворе железо-углерод методом первопринципного моделирования в рамках теории функционала плотности. В работе же Рубана первопринципное моделирование энергий взаимодействия пар углерод-углерод проводилось в суперячейке из 128 атомов, что позволило уменьшить ошибку от вклада в энергию атомов углерода, находящихся в периодически повторяющихся ячейках, отличных от исходной.

Сравнение результатов первопринципных расчетов энергий взаимодействия между атомами углерода, находящихся в различных координационных сферах, в сравнении с данными термодинамического анализа проведено в таблице 1.7.

Как видно из таблицы 1.7 энергии взаимодействия в ячейках из 54 атомов почти совпадают, кроме сферы 4b и 5. Видно, что разброс значений энергии взаимодействия между атомами углерода в разных координационных сферах достигает 50 %. Это связано с уже отмеченной недостаточно высокой точностью псевдопотенциальных методов. Отметим также, что Оцуко в программном пакете VASP [62] рассмотрел тетрагональное ОЦТ-железо. Недостатком его работы, кроме использования псевдопотенциальных методов, является получение степени тетрагональности меньше 1, хотя экспериментально из-

Энергии взаимодействия между атомами углерода в кубическом ОЦК-железе, эВ

Номер КС	1	2	3	4a	4b	5	6	7a	7b	8a	11
Термодинамический анализ											
[25]	-1,18	-0,23	-0,31	-0,18	1,33	0,07	-0,05	-0,06	-0,02	0,11	0,02
[34-36]	0-11,2	>0	-0,11	>0	>0	-0,07	-	-	-	-	-
Компьютерное моделирование (псевдопотенциальный метод)											
54 ат. [63]	-	0,94	0,42	0,17	2,28	0,14	-	-	0,2	-	0,09
54 ат. [64]	-	0,97	0,41	0,16	3,89	0,12	-	-	0,22	-	0,12
128 ат. [63]	-	0,65	0,09	0,09	1,67	-0,13	-	-	-0,14	-	-0,16
128 ат. [33]	0,47	0,5	-0,37	-0,09	4,38	0,21	0,01	-0,07	0,01	-0,03	-0,04
128 ат. [65]	1,95	0,96	0,34	0,25	1,9	-0,07	-0,02	-0,03	0,1	0,05	0,02
128 ат. [66]	1,91	0,82	0,23	0,02	1,52	0,06	0,07	0,02	0,11	0,02	-

вестно, что углерод, растворяясь в ОЦК-железе, повышает тетрагональность выше единицы.

1.3. Компьютерное моделирование примесей углерода в ГЦК-железе

ГЦК-железо стабильно при температурах от 1189 до 1667 К и находится в парамагнитном состоянии. Моделирование парамагнитного состояния методами зонной теории довольно затруднительно, потому что в отличие от ферромагнитного ОЦК-железа, в котором все магнитные моменты коллинеарны и сонаправлены, в парамагнитной фазе ГЦК-железа они разориентированы в пространстве. Поэтому возникает вопрос, какая из приемлемых в теории функционала электронной плотности коллинеарных магнитных конфигураций наиболее адекватно описывает парамагнитное состояние. В статье Окатова [76] в программном пакете VASP проводилось моделирование парамагнит-

ного состояния ГЦК- и ОЦК-железа двумя методами: методом когерентного потенциала (DLM) [77] и на основе использования спин-спиральных (SS) [78] магнитных упорядочений с различными волновыми векторами q , которые вращаются вокруг оси соответствующей направлению бейновской деформации (001). Было получено, что в ГЦК-железе наиболее стабильным является состояние полученное методом SS с $q=0,3$. Однако, в цитируемой работе не изучалось влияние парамагнетизма на энергетические характеристики примесных атомов (например энергия растворения углерода в ГЦК-железе).

Исследования этими методами довольно ресурсоёмкие, поэтому большая часть исследователей проводит моделирование первопринципными методами, но используя коллинеарные магнитные состояния [69–71, 73, 79–87]: немагнитное (НМ), ферромагнитное низкоспиновое (ФМНС), ферромагнитное высокоспиновое (ФМВС), антиферромагнитное однослойное (АФМ1) или антиферромагнитное двухслойное (АФМД). Эти состояния представлены на рис. 1.7. В НМ-состоянии железа магнитный момент равняется нулю. В ФМ состоянии все спины атомов железа направлены в одну сторону. В АФМ1 чередуются слои, слой атомов железа со спином вверх, слой со спином вниз. И в АФМД два слоя атомов железа со спином вверх, а два со спином вниз.

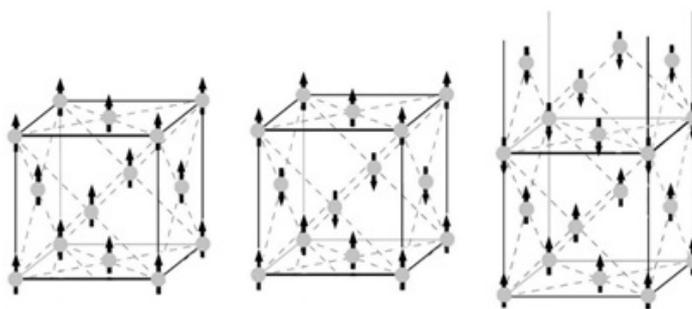


Рис. 1.7. Магнитные состояния в ГЦК-железе. Слева направо ферромагнитное, антиферромагнитное однослойное и антиферромагнитное двухслойное состояния. Стрелочками показаны направления спинов атомов железа.

Поскольку в парамагнитном состоянии средняя намагниченность систе-

мы равна нулю, то ряд авторов считал, что использование НМ-состояния для расчетов может оказаться приемлемым [80, 88]. Известно, что низкотемпературное ферромагнитное состояние ГЦК-железа в зависимости от параметра решетки может реализоваться в виде высокоспинового и низкоспинового магнитных состояний, ФМВС и ФМНС. Существуют модели в которых считается, что реальное парамагнитное ГЦК-железо является их смесью, либо же смесью ФМВС и АФМД состояния [8], но эти модели не подтверждены экспериментом. Точку зрения, что для описания парамагнитного ГЦК-железа лучше всего подходит антиферромагнитное двухслойное (АФМД) состояние, поддерживают Медведева и Бухвалов [83, 89]. Медведева в своей работе [83], получила, что АФМД состояние лежит ниже по энергии, чем НМ, ФМНС, ФМВС и АФМ1, поэтому является наиболее стабильным. В работе [8] в программном пакете SIESTA проводилось моделирование растворения углерода в АФМД состоянии ГЦК-железа, энергия составила 0,55 эВ. Однако ряд авторов [71, 74], считают, что АФМ1 состояние, также вполне удовлетворительно описывает свойства парамагнитного ГЦК-железа. В работе Хэрпера [71] методом FLAPW было найдено, что основное состояние ГЦК-Fe является антиферромагнитным, причем обе антиферромагнитные структуры имеют близкие значения энергии, хотя АФМД имеет больший объём, который лучше согласуется с экспериментальным значением. Этот вывод поддерживает Хэпбурн [74]. В своей работе он показал, что оба магнитных состояния АФМД и АФМ1 подходят для описания парамагнитного ГЦК-железа. По данным этой работы энергия растворения углерода в АФМ1 составила 0,263 эВ и 0,323 эВ в АФМД состоянии, что неплохо согласуется с экспериментальными значениями (в работе использована суперячейка из 256 атомов). В связи с этим, в настоящей работе расчет энергий растворения атомов углерода в ГЦК-железе и взаимодействия между ними проведён для наиболее известных существующих упорядоченных магнитных состояний в ГЦК-железе, а также

в схеме отбора магнитонеупорядоченных структур (MSM) [90]. Сравнение полученных результатов позволит определить оптимальный подход для расчёта энергетических параметров углерода в парамагнитной фазе ГЦК-железа и аналогичные расчёты для ОЦК-фазы железа.

При моделировании различных магнитных состояний ГЦК-железа, наблюдается тетрагональное искажение решётки. Тетрагональный минимум лежит ниже по энергии чем кубический и имеет магнитный момент отличающийся от исходной конфигурации. Во всех работах [74, 82–85, 89, 91, 92], расчёты проводились из первых принципов. Моделирование тетрагональности проходило минимизацией энергии, при фиксированном объёме, который был получен при оптимизации кубического железа. Углерод растворяясь в таком железе не увеличивает, а уменьшает тетрагональность решётки.

Проведя анализ работ, мы выяснили, что в большинстве работ нет объяснения выбора параметров моделирования, а также не ясно какая фаза, тетрагональная или кубическая, и какое магнитное состояние лучше всего описывает ГЦК-железо. В связи с этим представляется важным рассмотреть вопрос о выборе оптимальных параметров моделирования чистого железа и его разбавленных сплавов, а также определить какая фаза наиболее хорошо описывает железо. Тестирование подобранных параметров целесообразно провести путем расчетов равновесного параметра решётки и магнитного момента, для сравнения с хорошо известными экспериментальными значениями, а также для сравнения с данными других работ по компьютерному моделированию железа.

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе была вычислена первопринципными методами в работах [73, 74, 88, 89]. Все авторы использовали псевдопотенциальные методы.

Джианг [73] в работе вычислила энергию растворения углерода в ферромагнитном состоянии в матрицах с различным числом атомов. Данные рас-

творения углерода в ГЦК-железе приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8

Значение энергии растворения углерода в ГЦК-железе в ФМВС магнитном состоянии

Суперячейка	Энергия растворения, эВ
Fe4C	-0,06
Fe32C	-0,17
Fe64C	-0,16
Fe128C	-0,17

У Джианг получилось, что энергия растворение атома углерода в октапоре $E(O) = -0,17$ эВ отрицательна и перестаёт меняться после использования суперячейки из 32 атомов. Сравнение значений энергии растворения углерода в ГЦК-железе проведено в таблице 1.9.

Таблица 1.9

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе.

Работа	Фаза	Энергия, эВ
[73]	ФМВС	-0,17
[88]	НМ	0,145
[74]	АФМ1-т	0,263
[74]	АФМД-т	0,323
[89]	АФМД-т	0,55
[19–24]	Парамаг.	0,36-046

Из анализа таблицы 1.9 видно, что для вычисления энергии растворения углерода в ГЦК-железе подходят АФМ1-т и АФМД-т решётки железа. Однако в работах [74] и [89] наблюдается довольно сильная разница. Это говорит о том, что необходимо провести полнопотенциальные расчёты, которые смогли бы уточнить данные результаты.

Расчёт энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе проводился в работах [74, 80, 93, 94]. Значения энергии полученные в работах по компьютерному моделированию сильно отличаются, но во всех работах отталкивание в первой сфере слабее чем во второй. Основным недостатком работ [80, 93, 94] является использование НМ состояния, тогда как на самом деле реальное ГЦК-железо имеет магнитный момент равный $0,6 \mu_B$ [11].

Моделирование с учетом магнетизма проводили Хэпбурн [74] и Пономарёва [95]. Хэпбурн в своей работе проводил исследование в АФМД-т магнитном состоянии псевдопотенциальными методами. На рис. 1.8 представлены возможные позиции взаимного расположения атомов углерода в АФМД-т ГЦК-железе. Оказалось, что в этом состоянии наблюдается анизотропия. В первом окружении возможно три варианта взаимного расположения атомов углерода, а во втором два.

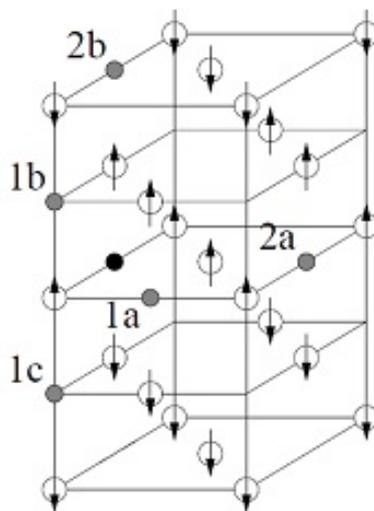


Рис. 1.8. Возможные позиции взаимного расположения атомов углерода в АФМД-т ГЦК-железе

Хэпбурном [74] получено, что в АФМД-т магнитном состоянии атомы углерода не только перестают отталкиваться, но и начинают притягиваться во второй координационной сфере, в позиции 2b. Это противоречит данным работ других авторов. Мы приходим к выводу, что при моделировании ГЦК-

железа обнаруживается значительное влияние магнитной структуры на энергию взаимодействия атомов углерода. Локальное магнитное окружение сильно влияет на энергию системы, вследствие чего происходят сильные флуктуации энергии при моделировании парамагнитного состояния. Поэтому в своей работе рассмотрев АФМД-т ГЦК-железо, мы попытаемся вычислить эти энергии из первых принципов, предварительно выбрав наиболее подходящую модель для описания парамагнитного состояния. Также отметим, что все эти состояния, магнитно-упорядочены, тогда как реальное парамагнитное ГЦК-железо неупорядоченно. Пономарёва в своей работе проводила расчёты в магнито-разупорядоченном состоянии, однако она использовала псевдопотенциальные методы, поэтому полученные результаты нуждаются в проверке и уточнении.

1.4. Выводы. Постановка задачи исследования

Таким образом, проведён обзор данных о растворении атомов углерода в ОЦК- и ГЦК-фазах железа. Дана оценка работ по определению энергетических характеристик растворения: энергии растворения атома углерода в железе и энергии взаимодействия атомов углерода в железе. Показано, что термодинамическая теория не позволяет получить достаточно достоверные данные, а метод функций Грина служит только для качественных оценок. Мёссбауэровская спектроскопия является косвенным методом, в котором возможно лишь определение ближнего порядка в расположении атомов, с очень большим разбросом данных. Компьютерное моделирование методами молекулярной динамики и псевдопотенциальными методами производит вычисление энергий с низкой точностью. Поэтому необходимо провести более точное исследование проблемы мартенситного перехода полнопотенциальными методами первопринципного компьютерного моделирования в программном пакете

те WIEN2k [96]. Данный пакет обеспечивает высокую точность расчетов (в наших расчётах после оптимизации всех параметров мы достигнем точности 0,01 эВ) используя минимальное количество подгоночных параметров. Расчет электронной структуры необходимо провести методами линейных присоединенных плоских волн LAPW [97], в обобщённом градиентном приближении PBE-GGA [98]. Это наиболее мощные методы в рамках теории функционала плотности, используемые в настоящее время. Они позволяют достигать приемлемого совпадения экспериментальных и теоретических данных при определении не только собственных значений энергии, но и параметров кристаллической решетки.

Подведя итог представленному анализу имеющихся в литературе экспериментальных, теоретических и расчетных результатов можно сделать следующие заключения:

1. Наиболее существенными энергетическими характеристиками, определяющими поведение углерода в матрице железа, являются энергия растворения углерода и энергия взаимодействия между атомами углерода в железе.
2. Существующие экспериментальные, теоретические и термодинамические оценки взаимодействия между атомами углерода в ОЦК- и ГЦК-железе имеют невысокую точность.
3. В литературе имеется достаточное количество расчетов энергий взаимодействия между атомами углерода. Однако полученные значения энергий невелики и лежат на пределе точности псевдопотенциальных методов. Кроме того, отсутствуют расчеты методами теории функционала плотности энергий пар C-C в парамагнитном состоянии ГЦК-железа. В силу этого наблюдается существенный разброс указанных значений.

В связи с вышеизложенным, в данной работе ставится ряд задач деталь-

ного изучения упорядочения углерода в ОЦК, ГЦК и ОЦТ - фазах системы Fe-C, а также рассмотреть влияние на этот процесс легирующих примесей на примере системы Fe-Si-C. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику первопринципного моделирования, позволяющую провести расчеты электронной и атомной структуры железа, содержащих примесные атомы углерода и кремния для различных магнитных фаз сплава.
2. Вычислить энергии растворения атомов углерода и энергию взаимодействия между ними в различных координационных сферах в ОЦК- и ГЦК-фазах железа.
3. Методом Монте-Карло с использованием полученных энергий взаимодействия пар C-C для различных координационных сфер, провести расчёты активности углерода в ОЦК- и ГЦК-железе для сравнения с экспериментом и проверки достоверности полученных результатов.
4. Вычислить энергии взаимодействия между примесными атомами (C-C, Si-Si и Si-C) в ОЦК-железе. Провести оценку влияния легирующих примесей на характер взаимодействия углерод-углерод в железе на примере системы Fe-Si-C.

Глава 2

Методика расчётов в программном пакете WIEN2k

2.1. Первопринципные методы

Наиболее удобным, с точки зрения нашего исследования, является такой метод расчета структуры и свойств, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему.

Ab initio (лат. от начала) — это решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения каких либо эмпирических предположений. Несмотря на название часто делаются предположения и упрощения. Первыми достижениями в этом направлении можно считать концепцию самосогласованного поля, уравнения Хартри и Хартри-Фока. Однако, в последнее время все большее распространение в физике твёрдого тела приобретают методы основанные на использовании теории функционала плотности (DFT) [97]. DFT тоже имеет различные упрощения позволяющие вычислить характеристики системы с большим числом частиц. Примером такого упрощения является использование PAW-псевдопотенциалов. В них происходит учёт только валентных электронов, что в отличие от полнопотенциальных методов (происходит учёт всех электронных уровней: остовных, полуостовных и валентных), позволяет достигнуть меньшей точности вычислений.

В расчётах из первых принципов производится точное описание атомного взаимодействия с учётом квантовых эффектов. За это приходится расплачиваться невозможностью расчёта за разумное время систем с достаточно большим числом атомов (на практике редко более 100 полнопотенциальными методами и 1000 псевдопотенциальными). В данной работе расчёты проведе-

ны первопринципными полнопотенциальными методами, потому что в них происходит учёт всех электронов, тогда как псевдопотенциальные учитывают лишь часть, что несомненно даёт меньшую точность расчётов.

2.2. Основы теории функционала плотности

Уравнение Шрёдингера не может быть решено в аналитическом виде для атомов, содержащих более одного электрона. Поэтому рассматривают приближённые методы. Одним из наиболее эффективных является теория функционала плотности. В DFT многоэлектронная волновая функция заменяется электронной плотностью, что ведёт к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных (3 пространственных координаты на каждый из N электронов), в то время как электронная плотность — функция лишь трёх пространственных координат. В теории функционала плотности энергия вычисляется как функционал только электронной плотности и фиксированных ядерных координат [99].

DFT используется совместно с формализмом Кона-Шэма [100], в рамках которого осуществляется переход от трудноразрешимой многочастичной задачи (с многоэлектронным гамильтонианом) к вспомогательной одночастичной задаче, которая имеет ту же самую энергию основного состояния, а все многочастичные эффекты учитываются через обменно-корреляционный функционал $V_{XC}[n]$. Таким образом, точность нахождения плотности заряда и полной энергии основного состояния определяются только выбором $V_{XC}[n]$:

$$E(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{ion}(\rho) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (2.1)$$

Для выражения кинетического вклада используют приближение:

$$E_{kin}(\rho_{min}) = - \sum_{i=1}^N \frac{4\pi^2}{2mh^2} \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2.2)$$

Вклад Хартри (описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание) и вклад ионов напрямую могут быть выражены как функционалы плотности.

$$E_{Hartree}(\rho) = \frac{1}{2} \int d^3r' d^3r V_{ee}(r' - r) \rho(r') \rho(r) \quad (2.3)$$

$$E_{ion}(\rho) = \int d^3r V_{ion}(r) \rho(r) \quad (2.4)$$

Точное выражение обменно-корреляционного вклада $E_{XC}[\rho]$ является неизвестным. Вариационная задача отыскания минимума функционала энергии $E[\rho]$ может быть решена с помощью метода множителей Лагранжа, как это было сделано Коном и Шэмом в 1965 году [100]. Окончательно уравнения Кона-Шэма имеют вид:

$$\left(\frac{4\pi^2}{2mh^2} \nabla^2 + V_s(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.5)$$

где ε_i – произвольные множители Лагранжа, а V_s – эффективный внешний одночастичный потенциал для электронной подсистемы, который включает в себя ионный вклад, вклад Хартри и обменно-корреляционный функционал:

$$V_s(r) = V_{ion}(r) + \int dr' \rho(r') V_{ee}(r' - r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.6)$$

Решение самосогласованных уравнений Кона - Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений. Как правило, отталкиваясь от начального приближения для $\rho(r)$, рассчитывается соответствующее слагаемое V_s , для которого затем решаются уравнения Кона — Шэма, из которых получается ϕ_i . Отсюда можно получить следующее приближение для плотности и т.д.

Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов [99].

Наиболее часто используемые приближения: приближение локальной плотности (LDA – local-density approximation), в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке, и обобщённое градиентное приближение (GGA – general gradient approximation), в котором функционал является функцией не только электронной плотности, но и абсолютной величины градиента в данной точке:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int E_{XC}(n) n(r) d^3r \quad (2.7)$$

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int E_{XC}(n, \nabla n) n(r) d^3r \quad (2.8)$$

Метод обобщённого градиентного приближения даёт хорошие результаты при расчёте геометрии структуры и её полной энергии [101]. Шварцем в работе 2002 года [102] было показано, что для моделирования железа лучше всего подходит PBE-GGA [98].

Теория функционала плотности широко используется для расчётов с 70-х годов двадцатого века. В настоящее время этот метод является одним из главных используемых методов для теоретических *ab initio* расчётов и хорошо подходит для:

1. Описания широкого класса веществ – металлов, соединений переходных элементов, органических и неорганических молекул.
2. Описания структурных, энергетических, колебательных, оптических и магнитных свойств исследуемых соединений, а также их электронной структуры.

Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности делают этот метод малоприменимым для систем, в которых дисперсионные преобладают (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов) или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах).

2.3. Метод LAPW

Метод линейных присоединённых плоских волн является одним из наиболее точных методов для выполнения расчетов электронной структуры кристаллов. Для валентных состояний релятивистские эффекты могут быть включены либо в скалярно-релятивистской обработке [102] или со вторым вариационным методом с учетом спин-орбитального взаимодействия. Основные состояния обрабатываются полностью релятивистски.

В методе LAPW [97] волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагаются по сферическим гармоникам в не перекрывающихся атомных сферах радиуса R_{mt} и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Предполагается, что внутри muffin-tin сферы зарядовая плотность сферически симметрична.

Как и большинство ‘зонных методов’, метод LAPW является процедурой решения уравнений Кона-Шэма для плотности основного состояния, полной энергии и собственных значений энергетических зон для многоэлектронной системы (в данном случае кристалла) путем введения множества, специально приспособленного к данной проблеме.

Эта адаптация осуществляется путем деления ячейки на рис. 2.1 (I) не перекрывающиеся атомные сферы (с центром в атомных ядрах) и (II) междоузельные области.

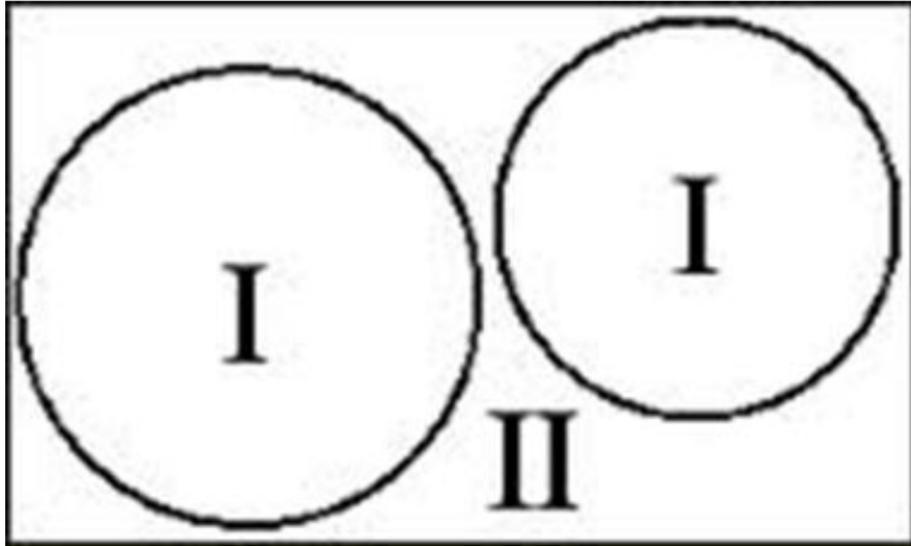


Рис. 2.1. Структура ячейки.

Внутри атомных сфер радиуса R используется линейная комбинация функций радиальных сферических гармоник $Y_{lm}(\hat{r})$

$$\psi_{k_n}(\rho) = \sum_{lm} (A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l))Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.9)$$

$u_l(r, E_l)$ решение радиального уравнения Шредингера для энергии E_l (выбирается, как правило, в центре соответствующей полосы с L -образным характером) и сферической части потенциала внутренней сферы $\dot{u}_l(r, E_l)$ производная по энергии от u_l , принята с той же энергией E_l . Линейной комбинацией этих двух функций является линейная комбинация радиальной функции, коэффициенты A_{lm} и B_{lm} являются функциями k_n (см. ниже) требуя, чтобы эта базисная функция соответствовала основной функции в междоузельной области; u_l и \dot{u}_l получены путем численного интегрирования радиального уравнения Шредингера на радиальной сетки внутри сферы.

В междоузельной области волновые функции раскладываются по плоским волнам с вектором обрезания K_{max} . Эта величина является одним из основных параметров, влияющих на точность, так как она определяет число базисных функций (размер матриц). Данный параметр определяется из

задаваемого произведения $R_{mt}K_{max}$ при фиксированном R_{mt} . Еще одним немаловажным параметром является количество k -точек, N_k – величина, характеризующая дискретную сетку используемую в схеме Монхорста-пака [103], используемую для численного интегрирования по зоне Бриллюэна. Чем больше это значение, тем больше точек учитывается при интегрировании, тем выше точность. Чтобы повысить точность нужно увеличивать количество атомов, либо количество k -точек. Для достижения заданной точности интегрирования по зоне Бриллюэна, количество k -точек, на которые разбивается ячейка в обратном пространстве, N_k , должно быть пропорционально объему обратной ячейки [104]. Отсюда следует, что при увеличении числа атомов в ячейке, количество точек в обратном пространстве, следует не увеличивать, а можно даже снижать по закону:

$$N_k = \frac{1}{N_{at}} \quad (2.10)$$

Однако это значение нельзя бесконечно увеличивать, нужно остановиться, когда значения энергии стабилизируются.

В междоузельной области для описания плоской волны используется формула:

$$\psi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n r} \quad (2.11)$$

где $k_n = k + K_n$, вектор обратной решетки и k -волновой вектор в зоне Бриллюэна. Каждая плоская волна раскладывается, как функция в каждой атомной сфере. Решения уравнений Кона-Шэма разлагаются на этой комбинированной основе в соответствии с LAPW методом и определяются вариационным принципом Рэлея-Ритца. Сходимости этого базиса контролируется $R_{mt}K_{max}$.

2.4. Описание работы программного пакета WIEN2k

WIEN2k является программным пакетом, использующим для моделирования полнопотенциальные методы, т.е. он учитывает все электроны, а не только валентные. В результате он обеспечивает высокую точность расчётов, но с большими затратами времени.

В первую очередь в подпрограмме NN(рис.14) вычисляется положение ближайших соседей и проверяется условие не перекрывания атомных сфер. Необходимо, чтобы минимальное расстояние между атомными сферами составляло 0,025 а.е. Если это условие не выполняется, а значение R_{mt} радиусов уже было оптимизировано, то возможным решением проблемы является моделирование системы с R_{mt} радиусами, предложенными программой. Когда система закончит распределение атомов, производится повторное моделирование с нужными R_{mt} радиусами, если, конечно, это стаёт возможным. В нашей работе этот метод использовался при оптимизации $R_{mt}(C)$. Невозможно внедрить углерод в решётку из 32 атомов железа, используя $R_{mt}(C) > 1,2$ а.е. без предварительного расталкивания атомов железа.

Далее с помощью программы SGROUP определяется возможность сведения данной структуры к уже известным пространственным группам симметрии. В своих расчётах мы это не используем, мы оставляли первоначальную структуру.

Затем подпрограмма LSTART генерирует атомные плотности. В ней происходит выбор магнитной конфигурации атомов, обменно-корреляционного функционала и выбор тех орбиталей, которые будут участвовать в зонном расчете, т.е. отделяет валентные орбитали от основного состояния (критерий обрезания E_{cut} задается пользователем).

В программе KGEN идёт определение параметра контролирующего число плоских волн $l_{max}(R_{mt}K_{max})$, определение G_{max} , а также возможности ис-

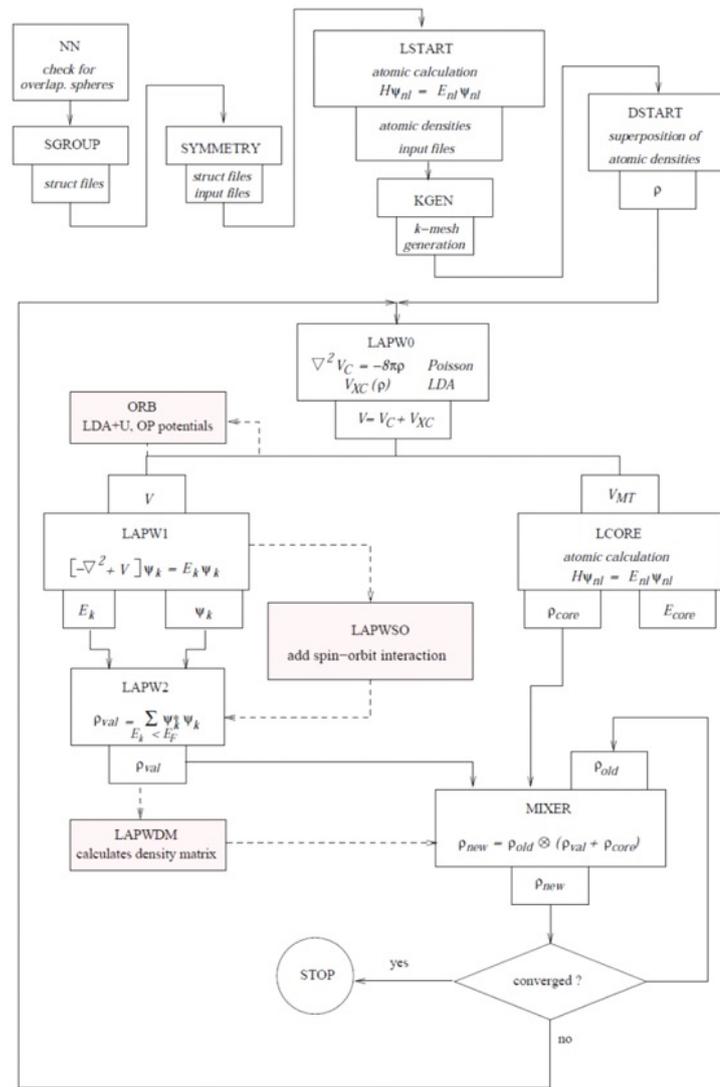


Рис. 2.2. Блок-схема алгоритма расчета в программном пакете WIEN2k.

кусственно задать уровень Ферми для реализации некоторых расчётов. Например, это необходимо, чтобы смоделировать растворение углерода в тетрапоре. Это происходит, из-за ошибки в ходе цикла SCF-LAPW2, программа останавливается из-за ошибки в определении уровня Ферми. Программа выводит сообщение: уровень Ферми не найден. После его смены программа сама его подбирает. Это ошибка связана с особенностями пакета WIEN2k. После чего KGEN генерирует k -сетку в зоне Бриллюэна (для интегрирования в обратном пространстве и вычисления электронной плотности использовалась схема Монхорста-пака [103]). При генерировании, можно уменьшить количе-

ство используемых k -точек, задав выделение на k -сетке неприводимой зоны Бриллюэна (это уменьшает количество используемых k -точек в два раза).

Подпрограмма DSTART вычисляет необходимое для дальнейших расчетов первоначальное значение плотности как суперпозицию атомных плотностей, вычисленных в LSTART. В случае спин-поляризованного расчета происходит разделение на зарядовую плотность со спином вверх и зарядовую плотность со спином вниз.

2.5. Расчёт активности углерода в железе методом Монте-Карло

Для моделирования активности углерода в железе, использовался хорошо известный метод, предложенный в [105] и применённый для расчетов активности углерода в железе в работах [54, 56]. Расчёт активности углерода в железе проводился по формуле:

$$\alpha_c = \alpha_{conf} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.12)$$

где α_c – активность углерода в железе, α_{conf} – конфигурационная часть активности, $\exp(\Delta G/kT)$ – не конфигурационная часть активности, ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, k – постоянная Больцмана, T – температура в Кельвинах. Для расчета изменения свободной энергии Гиббса использовались формулы (2.13) для ГЦК-железа [38] и (2.14) для ОЦК-железа [106].

$$\Delta G = 17250 + 12,44T \lg T - 48,15T \quad (2.13)$$

$$\Delta G = 107350 - 38,11T \quad (2.14)$$

Алгоритм вычисления конфигурационной части α_{conf} в деталях описан в работах [54, 56, 105]. Идея метода заключается в следующем. Растворение углерода в Fe рассматривается в модели решёточного газа в котором N_C неразличимых атомов углерода распределены по V октаэдрическим междоузлиям в Fe, которые имеют одинаковую потенциальную энергию.

Для этого решетчатого газа мы можем записать следующую конфигурационную часть функции разбиения в каноническом ансамбле:

$$Q(N_C, B, T) = \frac{1}{N_C!} \sum_j \exp[-\beta E_j(N_C, B)] \quad (2.15)$$

где E_j энергия для решётчатого газа в j состояниях (j все состояния для N_C атомов) и $\beta = (kT)^{-1}$. При суммировании в уравнении (2.15) предполагается, что одно междоузлие может занимать не больше одного атома углерода. E_j может быть выражена:

$$E_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \epsilon_{ij} + N_C \xi_f \quad i \neq j \quad (2.16)$$

где ϵ энергия взаимодействия двух соседних атомов углерода и ξ_f энергия, необходимая для введения изолированного атома из бесконечности (газовой фазы) в твердое тело.

Если мы заметим, конфигурационная свободная энергия задается:

$$A(N_C, B, T) = -\beta^{-1} \ln Q(N_C, B, T) \quad (2.17)$$

и конфигурационный химический потенциал атома углерода определяется по формуле:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N_C} \right)_{B, T} \quad (2.18)$$

тогда μ можно записать в следующей форме конечных разностей:

$$\mu = \lim_{N_C \rightarrow \infty} \left\{ -\beta^{-1} \ln [Q(N_C + 1, B, T) / Q(N_C, B, T)] \right\} \quad (2.19)$$

После подстановки уравнения (2.15) в уравнение (2.19) и удаления предельного перехода, который в реальных условиях всегда выполняется, мы приходим к выражению:

$$\mu \approx -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{\sum_m \exp[-\beta E_m(N_C + 1, B)]}{(N_C + 1) \sum_j \exp[-\beta E_j(N_C, B)]} \right\} \quad (2.20)$$

где m нумерует все конфигурационные состояния для $N_C + 1$ атомов, а j все состояния для N_C атомов. В работе [107] Видом указал, что числитель, заключенный в скобки можно выразить через сумму по состояниям для N_C атомов. Для этого введем величину ΔE_j , равную изменению энергии при добавлении $N_C + 1$ -го атома в систему из N_C атомов в состоянии j . Отметим, что при этом появляется возможность вводить $N_C + 1$ атом в B дополнительных узлов, поэтому уравнение (2.17) можно переписать в виде (j описывает все конфигурации N_C атомов):

$$\mu \approx -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{B \sum_j \exp[-\beta E_j(N, B)] \exp[-\beta \Delta E_j]}{(N_C + 1) \sum_j \exp[-\beta E_j(N, B)]} \right\} \quad (2.21)$$

т.е.

$$\mu \approx -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{B}{(N_C + 1)} \langle \exp(-\beta \Delta E_j) \rangle \right\} \quad (2.22)$$

где $\langle \rangle$ обозначает среднее по ансамблю. Уравнение (2.22) представляет результат, полученный Видомом [107]. Величину в скобках можно интерпретировать следующим образом. Мы рассматриваем решеточный газ в равновесии и «заморозим» его в данной конфигурации, например j . Теперь попытаемся добавить новый атом в систему, помещая его в каждую из точек подрешетки B . В каждой такой точке мы можем определить гипотетическую энергию взаимодействия ζ данного атома с другими атомами углерода. Считая, что все узлы внедрения равноправны и присваивая им одинаковый статистический вес, можем записать:

$$\exp(-\beta \Delta E) = B^{-1} \sum_{i=1}^B \exp(-\beta \zeta_i) \quad (2.23)$$

где ζ_i энергия, необходимая для переноса атома с бесконечности на междуузлии i . ζ также может быть выражена как:

$$\zeta_i = \xi_f + \omega_i \quad (2.24)$$

где ω_i слагаемое учитывающее эффекты взаимодействия.

Для оценки среднего значения величины (2.23) по ансамблю с использованием метода Монте-Карло, мы используем выборку по значимости в процедуре Метрополиса [108]. Марковская цепь состояний $q_1, q_2, q_3 \dots q_M$ генерируется, в которой относительные частоты состояний имеют вероятность в пределе по Больцману. Отметив уравнение (2.23), запишем для уравнения (2.22):

$$\mu = -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{\sum_{l=1}^M \left[\sum_{i=1}^B \exp(-\beta \zeta_i) \right]_l}{(N_C + 1)M} \right\} \quad (2.25)$$

Если мы предположим, что колебательная энтропия, связанная с введением углерода, не изменяется с составом, мы можем теперь написать выражение для парциальной молярной свободной энергии углерода в железе:

$$F_c^M = -F_c^0 - RT \ln \left\{ \frac{\sum_{l=1}^M \left[\sum_{i=1}^B \exp(-\beta \zeta_i) \right]_l}{(N_C + 1)M} \right\} - TS_c^M(Vib) \quad (2.26)$$

где F_c^0 является стандартной свободной энергией углеродного газа при температуре T . R газовая постоянная и $S_c^M(Vib)$ вибрационный компонент энтропии. ζ_i содержит энергию ξ_f - энергию необходимую, чтобы принести из бесконечности изолированный атом в решетку (уравнение (2.24)). Это может быть учтено в выражении внутри фигурных скобок в уравнении (2.26). Мы наконец получаем:

$$F_c^M = (\xi_f - H_c^0) - RT \ln \left\{ \frac{\sum_{l=1}^M \left[\sum_{i=1}^B \exp(-\beta \zeta_i) \right]_l}{(N_C + 1)M} \right\} - T[S_c^M(Vib) - S_c^0] \quad (2.27)$$

где $H_c^0 - TS_c^0 = F_c^0$ и ξ_f теперь определяется в грамм-атомной форме. В случае блокировки междоузлия уравнение (2.27) сводится к

$$F_c^M = (\xi_f - H_c^0) - RT \ln \left\{ \frac{\sum_{l=1}^M \left[\sum_{i=1}^B \exp(-\beta \zeta_i) \right]_l}{(N_C + 1)M} \right\} - T[S_c^M(Vib) - S_c^0] \quad (2.28)$$

где Z среднее число междоузлий блокируемых атомами углерода включая междоузлия, занимаемые самим атомом. Это уравнение совпадает с уравнением, используемым Галагхером и др. [109] в своем Монте-Карло исследовании в атермальной модели.

Для каждого члена статистического ансамбля при моделировании генерируется лишь часть суммы, виртуальный ввод одного атома углерода при фиксированной позиции других. Эта сумма усредняется используя обычную Монте-Карло процедуру. Выражение для α_{conf} ,

$$\alpha_{conf} = \frac{M(N_C + 1)}{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^m \exp\left(\frac{-\Delta E_j}{kT}\right)} \quad (2.29)$$

выполняется суммирование по j по всем пустым октаэдрическим междоузлиям и по числу шагов i ($i = 1, 2, \dots, M$), используемых в расчете методом Монте-Карло; ΔE_j - это изменение в энергии системы, когда вводится один виртуальный атом углерода; $m = N_{Fe} - N_C$ число междоузлий в ГЦК-железе и $m = 3N_{Fe} - N_C$ число междоузлий в ОЦК-железе. Для моделирования использовали системы $12*12*12$ элементарных ячеек для ГЦК-решетки железа и $20*20*20$ элементарных ячеек для ОЦК-решетки железа. Сходимость результата усреднения достигали при числе шагов Монте-Карло равным 500.

2.6. Выводы

В данной главе проведено описание физических основ моделирования из первых принципов, перечислены основные приближения, используемые при моделировании электронной структуры твердых тел, выбран обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE96. Все эти условия реализуются в программном пакете WIEN2k, потому что он дает высокую точность расчётов при надлежащем выборе параметров моделирования и выполнении структурной оптимизации.

Глава 3

Моделирование углерода в ОЦК-железе

3.1. Оптимизация параметров моделирования для ОЦК-железа

Сплавы на основе железа, несмотря на развитие производства пластмасс, керамики и композитов, остаются основными конструкционными материалами. Ab initio моделирование ОЦК-железа и сплавов на его основе проводилось неоднократно, существует множество работ по этой теме [63, 65, 67, 68, 70, 71, 73, 74, 110]. В работах [63, 65, 73, 74] моделирование проводилось псевдопотенциальным методом, который точно описывает электронный спектр только валентных электронов. Этого вполне достаточно для описания чистых веществ, однако может приводить к погрешностям при расчете растворов внедрения, где возникает необходимость в учете более глубоких электронных уровней. В отличие от псевдопотенциального метода в полнопотенциальном происходит учёт всех электронов, что делает его наиболее точным. Данный метод используется в программном пакете WIEN2k [67, 68, 70, 71, 110]. Отметим, что в большинстве работ [68, 70, 71], использующих данный пакет, отсутствует объяснение выбора тех или иных значений параметров моделирования, хотя выбор оптимальных параметров моделирования является чрезвычайно важным, поскольку от них зависит точность полученных результатов. Частично это связано с тем, что ряд параметров моделирования оптимизирован самими разработчиками пакета, либо группами, которые тесно с ними сотрудничают. Для расчетов сплавов на основе железа обычно используют обобщенное градиентное приближение PBE-GGA и типовые значения параметров, характеризующие базис плоских волн. Для данной работы они составили: $E_{cut} = -7$ Рб, $G_{max} = 20$ Рб^{0,5} [97, 102, 111]. Другие параметры моделирования были

оптимизированы в предыдущих работах нашей группы [67, 110] и составили: $N_k = 3 \times 3 \times 3$ точки; $K_{max} = 5$ а.е.⁻¹; $R_{mt}(Fe) = 2,0$ а.е.

В новой версии WIEN2k_11.1 [112] произошла смена расчетной схемы полной энергии системы, позволившая обеспечить более быструю и монотонную сходимость итерационного процесса. Можно предположить, что такое изменение приведет к необходимости переопределения оптимальных параметров моделирования. В связи с этим была поставлена задача уточнения параметров расчета сплавов на основе ОЦК-железа в новой версии программного пакета WIEN2k, обеспечивающих точность расчета полной энергии моделируемой системы не хуже 0,01 эВ.

В данной работе ОЦК-железо моделировалось в суперячейке состоящей из 54 атомов железа. Для расчётов использовался вычислительный комплекс ЮУрГУ-Торнадо [113]. Для интегрирования в обратном пространстве и вычисления электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака с сеткой из N_k точек в зоне Бриллюэна. Чем больше используется точек, тем выше точность интегрирования, однако при этом возрастает расчетное время, поэтому оптимальное значение определяется из условия достижения требуемой точности энергии системы [103]. Критерием сходимости во всех расчётах было достижение точности расчета полной энергии системы, заряда и силы взаимодействия между двумя атомами не менее 10^{-4} Рб, 10^{-3} е и 1 мРб/а.е. соответственно.

В первую очередь была выполнена оптимизация количества k -точек, так как этот параметр не зависит от других. Были взяты значения, задаваемые для ОЦК-железа по умолчанию: $a = 2,84$ Å, $K_{max} = 5,0$ а.е.⁻¹ [67, 110]. На рис. 3.1 представлен график зависимости энергии системы от количества N_k точек в зоне Бриллюэна.

Из рис. 3.1 видно, что при увеличении количества k -точек выше 64 энергия системы перестаёт меняться. Таким образом, оптимальное число k -точек,

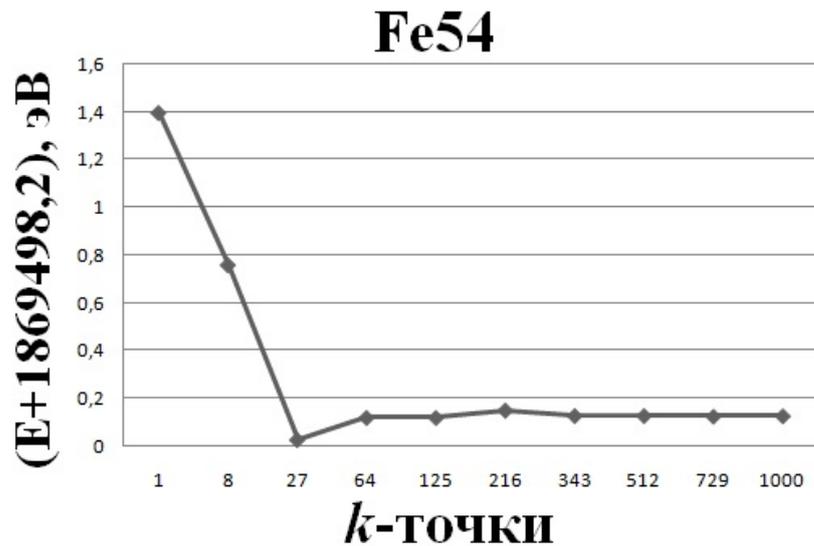


Рис. 3.1. Зависимость полной энергии системы от количества k -точек в зоне Бриллюэна.

необходимое для получения требуемой точности расчета полной энергии для суперячейки из 54 атомов, равно 64.

Также необходимо проверить для каждого атома E_{cut} - энергию обрезания валентных электронов от электронов в основном состоянии.

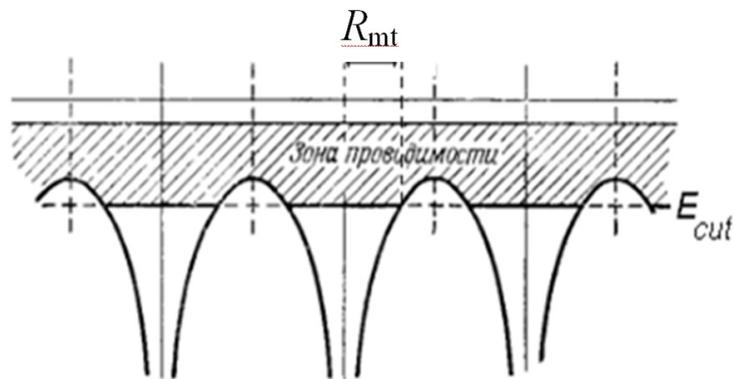


Рис. 3.2. Схема разделения валентных и остовных электронных состояний (жирной линией показано положение энергии обрезания) [97].

Из рис. 3.2 видно, что понижение уровня энергии разделения E_{cut} , приводит к уменьшению минимального значения R_{mt} , и позволяет брать для расчетов меньшее значение. При изменении энергии разделения с -6,0 до -7,0 Рб, происходит включение полуостовных электронов, находящихся на 3s под-

уровне, в подуровни которые описываются плоскими волнами. При этом разница между полным зарядом остова и зарядом остова в сфере уменьшается с 0,00214 до $8 \cdot 10^{-9}$ [97], что повышает точность расчетов.

Третьим важным параметром моделирования является величина K_{max} , определяющая размер базиса плоских волн. Также как и для числа k -точек, увеличение параметра K_{max} повышает точность расчета полной энергии кристалла, но приводит к существенному расходу вычислительных ресурсов. Для оптимизации данного параметра была изучена сходимость результатов расчета полной энергии системы от K_{max} для ферромагнитной (ФМ) фазы ОЦК-железа, представленная на рис. 3.3. Видно, что в новой версии пакета, в отличие от прежней, где наблюдалась сходимость значений энергии при значении параметра $K_{max} = 5,0 \text{ а.е.}^{-1}$, полная энергия монотонно уменьшается, что затрудняет выбор оптимального значения.

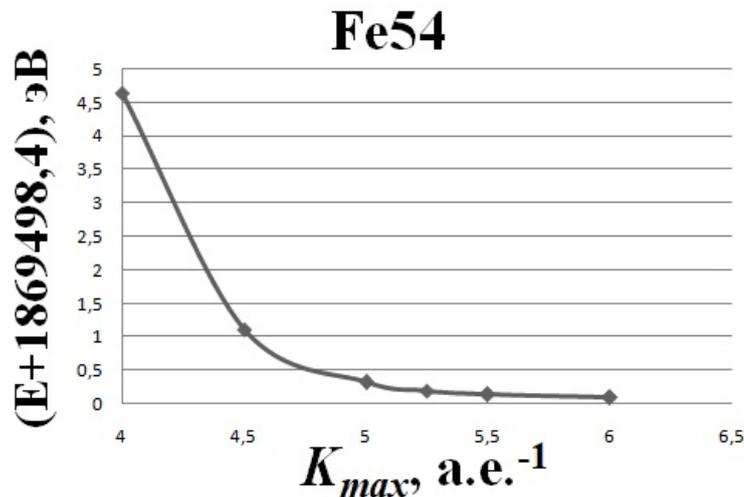


Рис. 3.3. Зависимость полной энергии системы от параметра K_{max} .

Отметим, однако, что реальной величиной, которую мы хотим получить при проведении расчетов, является не сама энергия, а ее разность для двух различных конфигураций суперячейки. Поэтому было решено определить оптимальное значение параметра K_{max} по сходимости расчетной величины энергии растворения атома углерода в железе. С этой целью нами были определе-

ны равновесные значения параметров решётки для чистого железа и железа с одним атомом углерода (рис. 3.4).

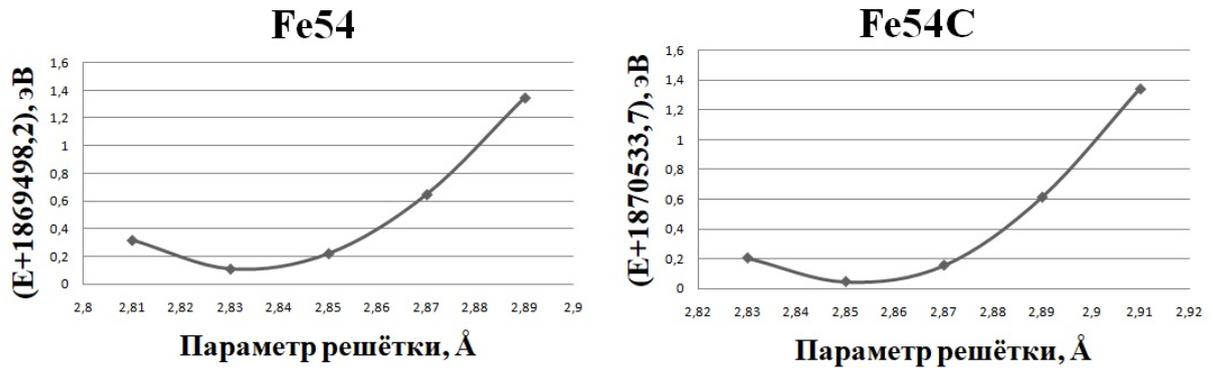


Рис. 3.4. Зависимость полной энергии системы от параметра решётки для ОЦК-суперячейки, содержащей 54 атома чистого железа, и той же суперячейки с одним внедренным атомом углерода.

Из рис. 3.4 видно, что оптимальные параметры решётки $a = 2,835 \text{ \AA}$ для чистого железа и $a = 2,85 \text{ \AA}$ для системы с одним растворённым атомом углерода. Параметр решётки чистого железа практически совпадает с параметром определённым в работе [67] $a = 2,84 \text{ \AA}$. Небольшие отличия в 0,2 % являются следствием изменений схемы расчёта.

Энергия растворения углерода в ОЦК-железе оценивалась по формуле:

$$\Delta H(C) = E(Fe_{54}C) - E(Fe_{54}) - \frac{1}{4} * E(C_4) \quad (3.1)$$

где $E(Fe_{54}C)$ – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 54 атомов железа и одного атома углерода, находящегося в октапоре, $E(Fe_{54})$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 54 атомов железа, $E(C_4)$ – энергия суперячейки графита, содержащей 4 атома углерода. Параметры структуры графита были взяты из работы [114] ($a = 2,462 \text{ \AA}$, $c = 6,656 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

После определения равновесных параметров решётки, которые мало чувствительны к выбору параметра K_{max} , была изучена сходимость значений по

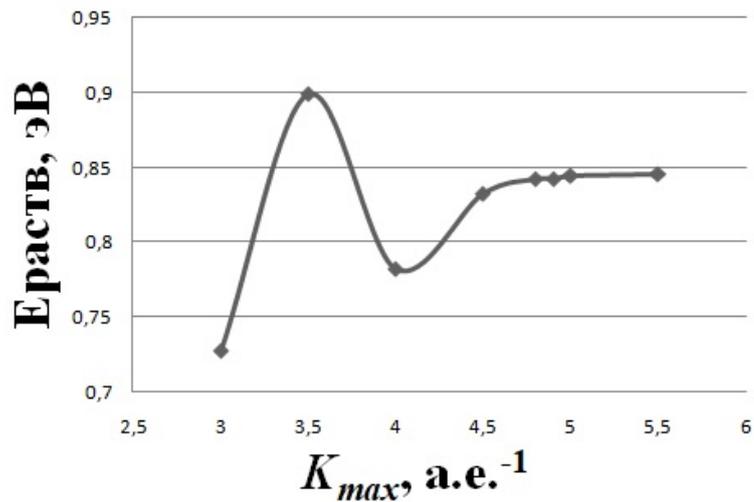


Рис. 3.5. График зависимости энергии растворения углерода в ОЦК-железе от параметра K_{max} .

энергии растворения углерода в ОЦК-железе при вариации этого параметра (рис. 3.5). На графике видно, что наименьшим (оптимальным) значением параметра, обеспечивающим точность значений энергии не хуже 0,01 эВ, является $K_{max} = 5,0$ а.е.⁻¹. Таким образом, определенные нами оптимальные параметры моделирования совпадают с параметрами, полученными в работах [67, 110], за исключением числа k -точек, число которых оказалось необходимым увеличить с 27 до 64 точек.

3.2. Моделирование характеристик бинарной системы Fe-C

Для контроля точности проводимых расчетов с найденным набором параметров моделирования, проведено их сравнение с данными, полученными в работах других авторов. В таблице 3.1 приведены значения равновесных параметров решётки и магнитных моментов для ОЦК-железа, полученных в нашей работе, с данными других работ.

Из таблицы 3.1 видно, что проведенная оптимизация параметров моделирования для нового пакета позволяет получать достаточно точные значения основных физических характеристик ОЦК-железа. Для расчетов и анализа

Значения параметра решётки и магнитного момента для чистого ОЦК-железа.

Работа	Метод	Параметр решётки, Å	Магнитный момент, μ_B
[8, 13]	Эксп.	$2,86 \pm 0,01$ [8]	2,22 [13]
[73]	Псевдопот.	2,83	2,2
[67, 71]	Полнопот.	2,84	2,17-2,2
Данная работа	Полнопот.	2,835	2,23

энергетических параметров системы Fe-C необходимо определить ряд характеристик, таких как равновесные параметры решетки, полная энергия, энергии растворения примесного компонента, величины магнитных моментов на атомах компонентов и средний магнитный момент системы.

При растворении углерод вызывает ряд изменений в матрице ОЦК-железа: увеличивается параметр решетки, происходит сдвиг ближайших атомов железа, изменяются величины локальных атомных моментов на них. При добавлении одного атома углерода в октапору суперячейки ОЦК-железа из 54 атомов параметр решетки возрастает от 2,835 до 2,85 Å. Результаты моделирования положения ближайших атомов железа и величины их магнитных моментов приведены в таблицах 3.2 и 3.3, где приведены также данные расчетов других авторов, полученных менее точными псевдопотенциальными методами.

Из анализа таблиц 3.2 и 3.3 видно, что данные нашей работы в целом совпадают с данными других авторов. Углерод расталкивает атомы железа в первой координационной сфере (КС) (относительное удлинение 24 %), и в то же время, приближает к себе атомы железа второй КС (на 2 %). Третью КС из атомов железа атом углерода расталкивает лишь на 0,4 %. Влияние внедренного атома С на атомы железа в последующих КС монотонно уменьшается

Таблица 3.2

Относительное изменение расположения атомов железа, находящихся в первом и втором окружениях от атома углерода по сравнению с решеткой чистого железа.

Тип решётки	Метод	Первая сфера, %	Вторая сфера, %
ОЦК [63]	Псевдопот.	23,8	-1,9
ОЦТ [73]	Псевдопот.	24,3	-1,8
ОЦТ [62]	Псевдопот.	26	-1,5
ОЦК (Данная работа)	Полнопот.	24	-2
ОЦТ (Данная работа)	Полнопот.	25	-2

Таблица 3.3

Значения магнитных моментов атомов железа находящихся в первых трёх координационных сферах от атома углерода, μ_B

Номер координационной сферы	1	2	3
ОЦК [63]	1,72	2,29	2,5
ОЦТ [62]	1,66	2,2	2,39
ОЦК (Данная работа)	1,7	2,23	2,4
ОЦТ (Данная работа)	1,72	2,22	2,4

по мере увеличения радиуса сферы и стремится к нулю. В кубическом и тетрагональном случаях деформация решетки железа несколько отличается. В тетрагональном случае атомы железа, находящиеся в первой КС, смещаются на 1 % дальше. Из данных таблицы 3.3 видно, что при растворении углерода происходит изменение магнитной структуры всей суперячейки и в особенности атомов железа, находящихся в первой КС. У атомов железа, находящихся в первой КС атома углерода, наблюдается уменьшение магнитного момента до $1,7 \mu_B$, тогда как в третьей происходит увеличение магнитного момента до $2,4 \mu_B$. Но средний магнитный момент на атом железа в суперячейке увеличи-

вается от 2,23 до 2,26 μ_B . Магнитный момент атома углерода составил $\mu_C = -0,09 \mu_B$ (знак минус означает, что магнитный момент атома противоположен магнитному моменту атомов железа).

При растворении второго атома углерода происходит увеличение равновесного параметра решётки до 2,87 Å, а также увеличение среднего магнитного момента на атом железа на 0,03 μ_B . Такие изменения находятся в хорошем согласии с данными работы [62]. Растворяясь, углерод повышает тетрагональность системы. Для системы Fe54C тетрагональность составила 1,02. Для системы Fe54C2 были получены различные значения степени тетрагональности в зависимости от типа октапоров, занимаемых парой атомов углерода. Если пара занимает октапоры разных типов, (например x и y), то тетрагональность невелика, если две соседние октапоры одного типа, например z, лежащие на одной прямой, то степень тетрагональности достигает 1,095. Тетрагональность конфигурации с наимизшей энергией, которая соответствует расположению атомов углерода в октапорах одного типа, лежащих на соседних ребрах составила 1,04 (рис. 3.6). Полученные результаты прекрасно согласуются с положениями теории Зинера-Хачатуряна.

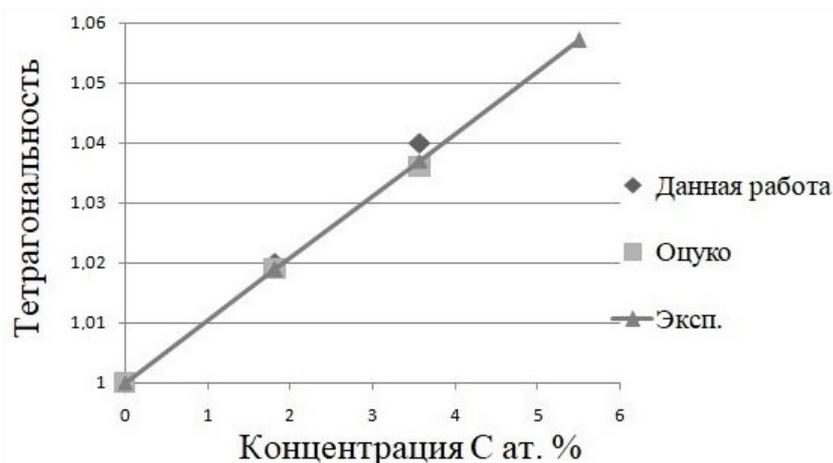


Рис. 3.6. Зависимость степени тетрагональности решетки α -Fe от концентрации углерода в сравнении с экспериментом [2] и данными работы [62].

Из рис. 3.6 видно, что полученная зависимость степени тетрагональности

системы от содержания углерода находится в хорошем согласии с экспериментальными данными Курдюмова [2] и данными Оцуко [62].

При выборе оптимальных параметров моделирования, уже обсуждалась методика расчета энергии растворения углерода в ОЦК-железе. Но помимо кубической решётки представляет интерес тетрагонально искажённая фаза мартенсита. В таблице 3.4 приведено сравнение полученного нами результата, с данными других авторов.

Таблица 3.4

Энергия растворения углерода в ОЦК- и ОЦТ-железе.

Работа	Метод	Энергия растворения, эВ
ОЦК [15–19]	Эксп.	0,6-1,19
ОЦК (Данная работа)	Полнопот. (27 к-точек)	$0,92 \pm 0,01$
ОЦК (Данная работа)	Полнопот. (64 к-точки)	$0,85 \pm 0,01$
ОЦТ [73, 74]	Псевдопот.	0,7-0,74
ОЦТ (Данная работа)	Полнопот. (27 к-точек)	$0,85 \pm 0,01$
ОЦТ (Данная работа)	Полнопот. (64 к-точки)	$0,79 \pm 0,01$

Из таблицы 3.4 видно, что данные по энергии растворения довольно сильно различаются. Вычисленное нами значение энергии растворения углерода в ОЦК-железе лежит в середине интервала энергий растворения вычисленных экспериментально, что свидетельствует о высокой точности проведенного моделирования. Показано, что использование параметров моделирования полученных в предыдущих версиях WIEN2k приводит к ошибке в определении энергии растворения углерода в ОЦК- и ОЦТ-железе в 0,07 эВ, а использование наших параметров позволяет достичь точности в 0,01 эВ.

3.3. Расчёт энергий взаимодействия и активности углерода в ОЦК-железе

Энергия взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе оценивалась по формуле:

$$\Delta E(C - C) = E(Fe_{54}C_2) - 2 * E(Fe_{54}C) + E(Fe_{54}) \quad (3.2)$$

где $E(Fe_{54}C_2)$ – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 54 атомов железа и двух атомов углерода. Возможные расположения атомов углерода в ОЦК-железе приведены на рис. 3.7. При этом первый атом всегда расположен в нулевой поре, а положения второго атома показаны на рисунке пронумерованными пустыми квадратами. В данной работе рассмотрены все координационные сферы до позиции 8a, а также 11 позиция, поскольку значения энергии взаимодействия более удаленных атомов будут сильно возмущены из-за влияния периодических граничных условий.

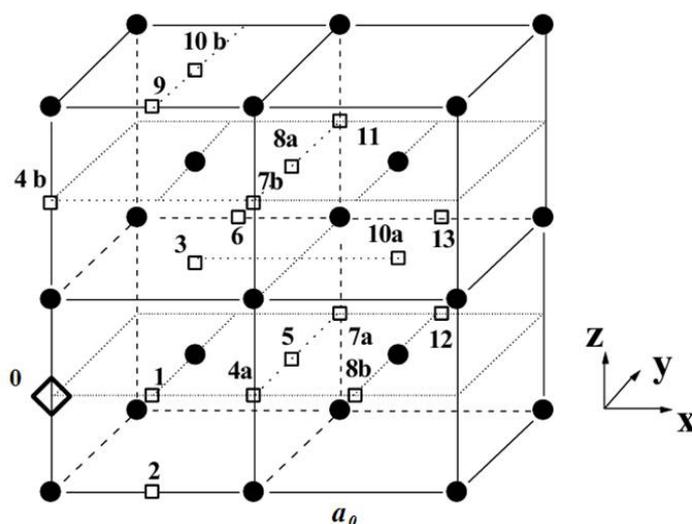


Рис. 3.7. Возможные расположения атомов углерода в ОЦК-железе. Чёрные круги атомы железа, квадраты атомы углерода. Отчёт идёт от атома номер ноль.

Расчитанные нами энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-феррите приведены в таблице 3.5 и сопоставлены с другими имеющи-

мися в литературе данными.

Таблица 3.5

Энергии взаимодействия между атомами углерода в кубическом ОЦК-железе, эВ

Номер КС	1	2	3	4a	4b	5	6	7a	7b	8a	11
Термодинамический анализ											
[25]	-1,18	-0,23	-0,31	-0,18	1,33	0,07	-0,05	-0,06	-0,02	0,11	0,02
[34-36]	0-11,2	>0	-0,11	>0	>0	-0,07	-	-	-	-	-
Компьютерное моделирование (псевдопотенциальный метод)											
54 ат. [63]	-	0,94	0,42	0,17	2,28	0,14	-	-	0,2	-	0,09
54 ат. [64]	-	0,97	0,41	0,16	3,89	0,12	-	-	0,22	-	0,12
128 ат. [63]	-	0,65	0,09	0,09	1,67	-0,13	-	-	-0,14	-	-0,16
128 ат. [33]	0,47	0,5	-0,37	-0,09	4,38	0,21	0,01	-0,07	0,01	-0,03	-0,04
128 ат. [65]	1,95	0,96	0,34	0,25	1,9	-0,07	-0,02	-0,03	0,1	0,05	0,02
128 ат. [66]	1,91	0,82	0,23	0,02	1,52	0,06	0,07	0,02	0,11	0,02	-
Компьютерное моделирование (полнопотенциальный метод)											
54 ат. (Дан- ная работа)	1,78	0,66	0,12	-0,13	2,89	-0,14	-0,1	-0,08	0	0,03	-0,19

Из анализа таблицы 3.5 видно, что наблюдается довольно сильное расхождение в данных между данными термодинамических расчетов, основанных на подгонке к экспериментальным значениям активности углерода и результатами первопринципного моделирования. Это связано, как мы увидим далее, с тем обстоятельством, что взаимодействие между парой примесных атомов меняет свой знак при увеличении расстояния между ними. Термодинамический же анализ проводится в приближении взаимодействия ближайших соседей, что делает данную величину усредненной и существенно меняет ее значение.

Отметим, что эти данные получены для кубического ОЦК-железа. Но помимо феррита представляет интерес тетрагонально искажённая фаза мартен-

сита. Величина тетрагонального искажения вычислялась путем минимизация энергии ячейки (при ее неизменном объеме) относительно параметра тетрагональности c/a решетки для различных конфигураций двух примесных атомов углерода. Найденный минимум позволил определить равновесный параметр тетрагональности решетки для каждой из конфигураций и соответствующее ей значение энергии взаимодействия. Результаты расчета энергий взаимодействия двух атомов углерода в ОЦТ-решетке железа приведены в таблице 3.6 в сравнении с аналогичными данными работы [62].

Таблица 3.6

Сравнение рассчитанных энергий взаимодействия между атомами углерода в тетрагональном ОЦК-железе (в скобках приведена степень тетрагональности) с аналогичными данными для кубической решетки и данными работы [62], эВ

Номер КС	Данная работа		Оцуко [62]
	Куб.	Тетр.	Тетр.
1	1,78	1,8 (1,011)	1,374 (0,981)
2	0,66	0,68 (1,011)	0,226 (0,981)
3	0,12	-0,01 (1,039)	-0,39 (1,036)
4a	-0,13	-0,25 (1,038)	-0,642 (1,036)
4b	2,89	1,65 (1,095)	1,206 (1,09)
5	-0,14	-0,12 (1,007)	-0,558 (0,981)
6	-0,1	-0,08 (1,011)	-0,53 (0,981)
7a	-0,08	-0,25 (1,044)	-0,67 (1,036)
7b	0	-0,16 (1,042)	-0,586 (1,036)
8a	0,03	0,05 (1,011)	-0,39 (0,981)
11	-0,19	-0,32 (1,042)	-0,726 (1,036)

Данные таблицы 3.6 указывают на существенное различие в поведении атомов углерода в ОЦК- и ОЦТ-решетке железа. Учёт тетрагональности в конфигурациях 3,4a,7a,7b,11 привел к значительному изменению энергий вза-

имодействия между атомами углерода. Помимо количественных отличий наши расчеты показали, что если в кубической решётке наиболее энергетически выгодными являются конфигурации 4а и 5, то в тетрагональной решётке конфигурацию 5 сменяет конфигурация 7а. Тетрагональность для положений 3,4а,7а,7b,11 близка к экспериментальному значению 1,037, полученному Курдюмовым [2]. Это можно объяснить тем, что в данных конфигурациях оба атома углерода располагаются в z-порах, что, согласно теории Зинера-Хачатуряна, понижает энергию их деформационного взаимодействия и вызывает тетрагональное искажение решетки. Этот результат согласуется с данными Оцуко [62]. Отметим, однако, что для положений 1,2,5,6,8а в работе [62] было получено значение тетрагональности, меньшее 1 (0,981), что противоречит экспериментальным данным. В настоящей работе для указанных конфигураций получено значение тетрагональности чуть большее единицы (1,011), что также легко объяснить в рамках теории Зинера, поскольку в данном случае атомы располагаются в октапорах, принадлежащих подрешеткам разных типов. Проведенное в нашей работе моделирование энергии пар С-С на основе первых принципов показало, что взаимодействие более далеких соседей оказывается также значительным. Поэтому учет более дальних взаимодействий между атомами углерода является дальнейшей, хотя и чрезвычайно сложной задачей статистической термодинамики ОЦК-сталей.

Все рассмотренные исследования отлично согласуются с экспериментом [17] (рис. 3.8), поскольку растворимость углерода в ОЦК-железе мала (менее 0,1 ат. %). Таким образом, атомы С расположены на достаточном расстоянии друг от друга, поэтому энергия взаимодействия С-С мала и конфигурационная часть активности в уравнении (2.12) близка к 1. Чтобы сравнить различные параметры взаимодействия С-С, мы экстраполировали кривую активности углерода в более широкий диапазон концентраций, не достижимых в реальном ОЦК-железе. В этом расширенном диапазоне концентраций уже

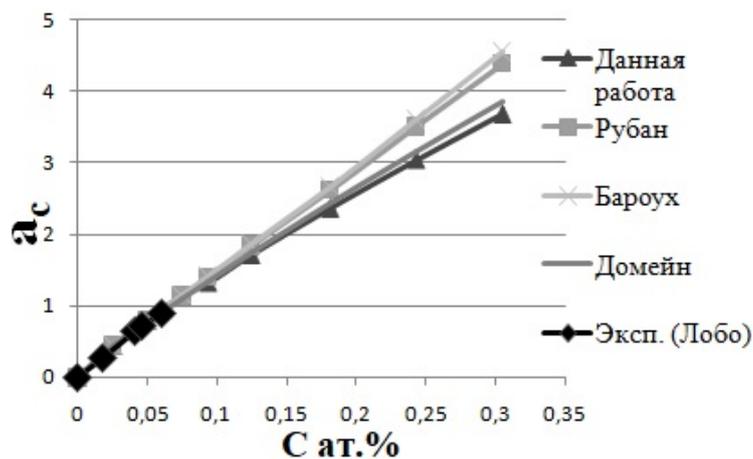


Рис. 3.8. Зависимость активности углерода в ОЦК-железе от концентрации при $T = 1000$ К. Кривые были получены методом Монте-Карло с использованием данных из таблицы 3.5.

видно, что параметризации взаимодействия для 11 координационных сфер, полученные в работах [63, 65, 66], приводят к различным кривым активности (рис. 3.8). Наиболее сильно результаты нашего моделирования расходятся с данными работы Рубана [65].

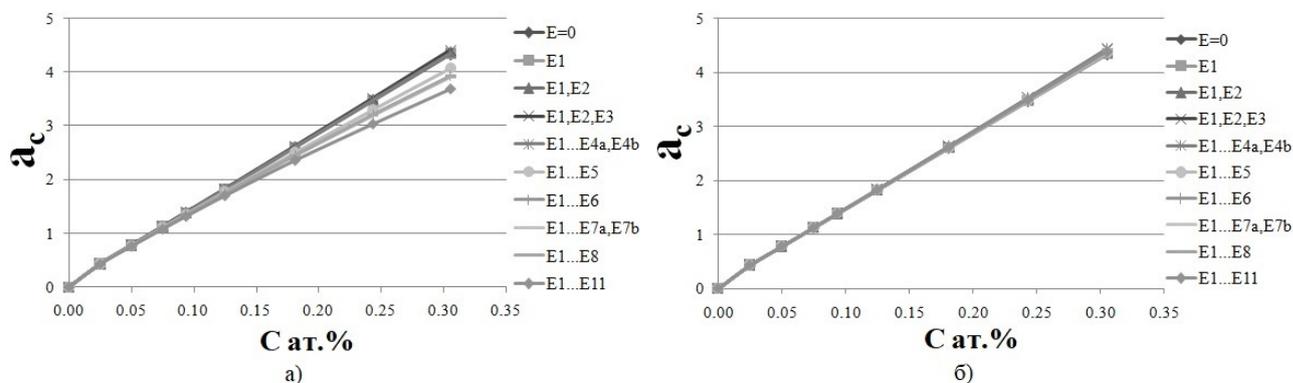


Рис. 3.9. Зависимость активности углерода в ОЦК-железе от концентрации при $T = 1000$ К. Кривые были получены методом Монте-Карло с использованием данных из таблицы 3.5 ($E=0$ это кривая получена для случая, когда взаимодействие между атомами углерода для всех координационных сфер равно нулю): а) Наши данные. Б) Рубан.

Для дальнейшего анализа мы рассмотрели влияние на кривую активности числа координационных сфер, в пределах которых учитывается взаимодействие углерод-углерод. Результаты этого анализа для нашего набора

энергий взаимодействия (а) и данных Рубана (б) представлены на рис. 3.9. Видно, что во втором случае кривая активности почти не зависит от числа учитываемых взаимодействий. Мало того, она совпадает с кривой активности для системы невзаимодействующих атомов углерода ($E=0$). Отсюда следует, что при параметрах взаимодействия, полученных в нашей работе, атомы углерода в ОЦК-решетке железа вплоть до 0,35 ат. % могут перераспределяться таким образом, чтобы их эффективное взаимодействие оказывалось близким к нулю. Для нашего расчета такое поведение наблюдалось лишь при увеличении радиуса взаимодействия до 4 координационной сферы. При учете взаимодействий в 5 и более высоких сферах кривая активности углерода начинает снижаться. Это объясняется влиянием периодических граничных условий. Расчеты проводились для суперячейки из 54 атомов, поэтому найденные нами параметры взаимодействия в 5 и более высоких сферах завышены из-за взаимодействий с атомами других суперячеек.

Проведенные нами расчеты для ОЦК-растворов Fe-C позволили проверить применимость формулы (4.5) для вычисления некоторого эффективного значения ϵ_0 которое можно использовать для термодинамических расчётов (про него будет подробно объяснено в главе 4). Оказалось, что в случае ОЦК-кристаллов данная формула не приводит к удовлетворительному согласию и не может быть использована.

3.4. Выводы

Определены оптимальные значения основных параметров моделирования примесей углерода в ОЦК-железе, позволяющие рассчитывать энергетические характеристики системы с точностью не менее 0,01 эВ. Показано, что для обеспечения данной точности необходимо увеличить количество k -точек до 64 по сравнению со значением $k = 27$, рекомендованным в работах Ур-

саевой и Ракитина. Оптимальное значение параметра K_{max} не изменилось и по-прежнему составляет 5 а.е.⁻¹.

С использованием найденных значений параметров моделирования проведено вычисление энергии растворения атома углерода в ферромагнитной фазе ОЦК-железа, которая составила 0,85 эВ, что находится в хорошем согласии с результатами эксперимента и других первопринципных расчетов. Использование параметров моделирования, полученных для предыдущих версий WIEN2k, приводит к ошибке в определении энергии растворения углерода в ОЦК-железе в 0,07 эВ.

Растворение до 3,6 ат. % углерода не изменяет основное ферромагнитное состояние как ОЦК, так и ОЦТ-железа. Тем не менее, мы обнаруживаем, что локальные магнитные взаимодействия сильно подвержены воздействию углерода в силу существенной p-d-гибридизации. Растворённый атом С уменьшает магнитный момент на атоме железа, находящийся в его первой координационной сфере до 1,7 μ_B , тогда как у атомов третьей сферы происходит увеличение магнитного момента до 2,4 μ_B . Энергия растворения углерода в ОЦТ-решетке железа (0,79 эВ), понижается по сравнению со случаем ОЦК-решетки (0,85 эВ). Рассчитаны значения степени тетрагональности решетки и энергии взаимодействия между парой атомов углерода, находящихся на различных расстояниях в ферромагнитном ОЦТ-железе. Подтверждены данные работы Оцуко [62], что учёт тетрагонального искажения существенно изменяет энергии взаимодействия между атомами углерода по сравнению со случаем ОЦК-решетки. Наибольшая степень тетрагональности решетки железа и одновременно наиболее сильное притяжение наблюдается для атомов углерода, находящихся в октаэдрических порах одного типа. Если атомы углерода попадают в октапоры разного типа, то тетрагональное искажение решетки оказывается слабым. Полученные результаты прекрасно согласуются с гипотезой Зинера-Хачатуряна, экспериментальными данными Курдюмова

и отражают характер взаимодействия упругих диполей, связанных с растворенными атомами углерода, при их различной ориентации.

Нами были рассчитаны энергии взаимодействия между атомами углерода до 4 координационной сферы в ОЦК-железе и показано, что для точного расчета активности углерода в ОЦК-железе достаточно учета взаимодействия между атомами углерода в первых 4 координационных сферах.

Глава 4

Моделирование углерода в ГЦК-железе

4.1. Оптимизация параметров моделирования для ГЦК-железа

В данной работе проведены вычисления, с помощью которых определены оптимальные параметры, позволяющие обеспечить высокую точность расчетов с приемлемыми затратами компьютерных ресурсов. Для моделирования использовали суперячейку из 32 атомов ГЦК-железа, в НМ состоянии. Начальный параметр решётки был взят из работы Джианг [73] $a = 3,45 \text{ \AA}$. Значения $K_{max} = 5,0 \text{ а.е.}^{-1}$ и $R_{mi}(Fe) = 2,00 \text{ а.е.}$ были взяты из работ Урсаевой [67] и Ракитина [110]. В первую очередь была выполнена оптимизация количества k -точек, так как этот параметр не зависит от других.

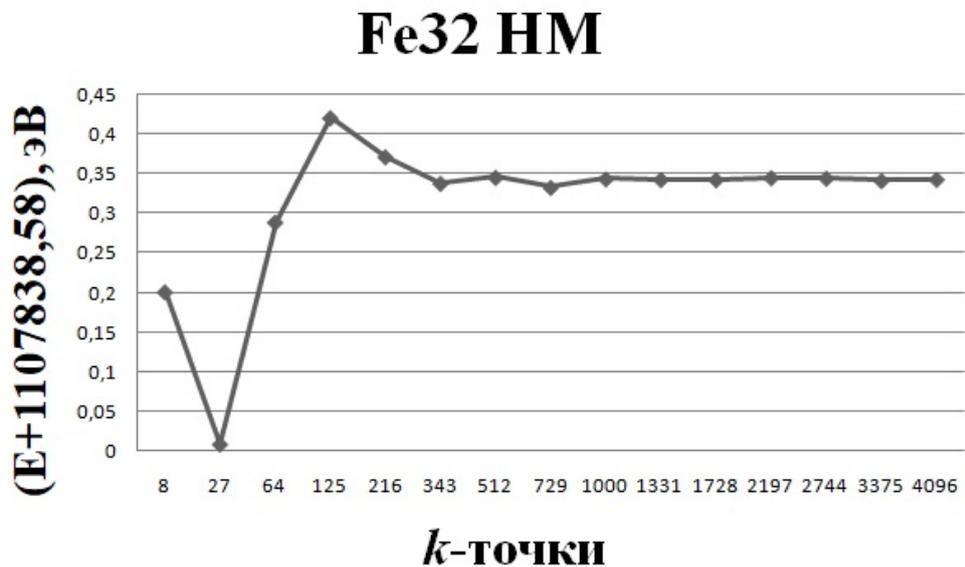


Рис. 4.1. Зависимость полной энергии системы от количества k -точек в зоне Бриллюэна.

Из рис. 4.1 видно, что при увеличении N_k от 343 и выше гарантирует изменение энергии не превышает 0,01 эВ, следовательно, оптимальным значением количества k -точек является $N_k = 343$. Но для уменьшения временных

затрат, при проведении оптимизации геометрических параметров решётки, целесообразно произвести расчёты с $N_k = 64$ (точность 0,05 эВ), а потом для того, чтобы гарантировать точность расчётов 0,01 эВ, окончательную конфигурацию системы пересчитывали с $N_k = 343$.

После выбора количества k -точек был оптимизирован R_{mt} . Считается, что наиболее важной характеристикой является параметр $R_{mt}K_{max}$. Необходимо было понять, из каких же предположений нужно брать тот или иной R_{mt} . Для этого были получены зависимости полной энергии системы от R_{mt} . Результаты представлены в виде графика рис. 4.2.

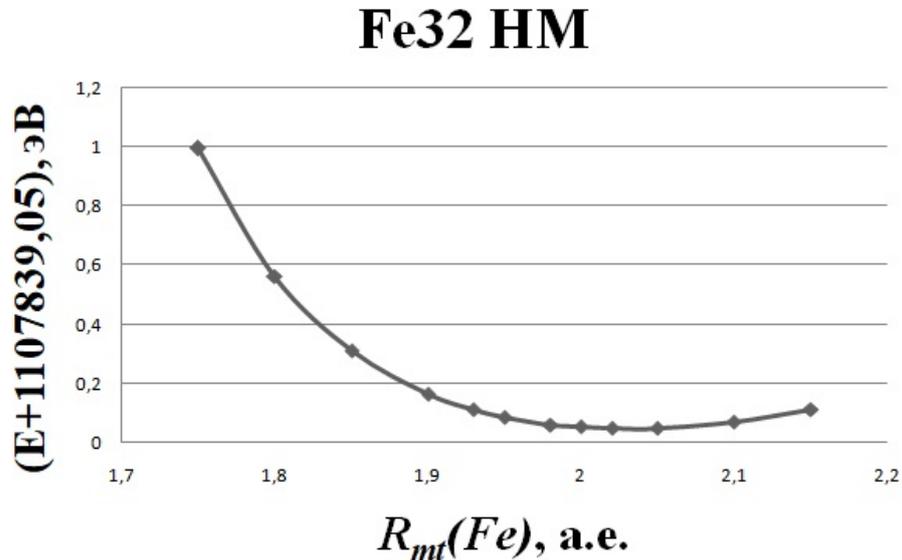


Рис. 4.2. Зависимость полной энергии системы от $R_{mt}(Fe)$.

Из рис. 4.2 видно, что наиболее оптимальными являются значения параметра $R_{mt} = 2,00..2,05$ а.е., при которых энергия системы минимальна и слабо изменяется. Мы выбрали параметр $R_{mt}(Fe) = 2,00$ а.е.

После оптимизации R_{mt} радиуса, проведена оптимизация $R_{mt}K_{max}$, параметра значение которого контролирует сходимость (рис. 4.3). Из рис. 4.3 не видно, что при больших значениях $R_{mt}K_{max}$ энергия системы практически не изменяется. Оптимальным, согласно работе Урсаевой [67], является значение $R_{mt}K_{max} > 9,5$. Мы не смогли получить явного значения $R_{mt}K_{max}$, после ко-

Fe32 HM

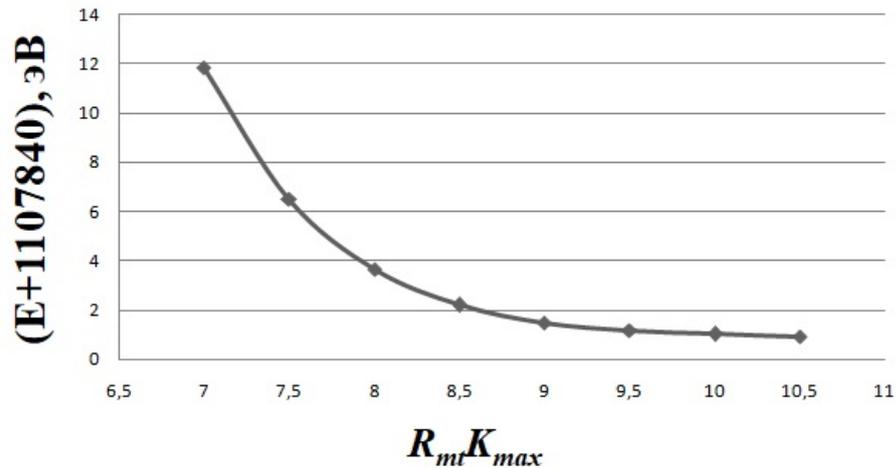


Рис. 4.3. Зависимость полной энергии системы от $R_{mt}K_{max}$.

торого достигается точность 0,01 эВ. При увеличении K_{max} энергия системы будет падать. С другой стороны реальной величиной, которую мы хотим получить, является, например, энергия растворения. В работе Ракитина [110] проводилась оптимизация K_{max} в зависимости от энергии растворения. Согласно ней K_{max} нужно брать равным 5 а.е.⁻¹. Поэтому, чтобы подтвердить, что ошибка в энергии составляет меньше 0,01 эВ, отдельно перепроверялась зависимость энергии растворения от K_{max} . Пока же, мы для наших расчётов выбираем $K_{max} = 5$ а.е.⁻¹ и соответственно $R_{mt}K_{max} = 10$.

Для получения энергии растворения углерода, необходимо использовать в решётку графита, потому что в реальных экспериментах по растворению углерода, он вводится в виде фазы графита. Структура и параметры графита ($a = 2,462 \text{ \AA}$, $c = 6,656 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), были взяты из экспериментальных данных [114]. Мы моделировали 4 атома углерода. Для оптимизации параметров моделирования, во-первых, вычислили оптимальное количество k -точек в зоне Бриллюэна. При оптимизации k -точек мы дополнительно проверили точку из работы [73] ($8^*8^*4 = 256$ k -точек). Из графика рис. 4.4 видно, что для обеспечения более точного результата нам необходи-

Графит

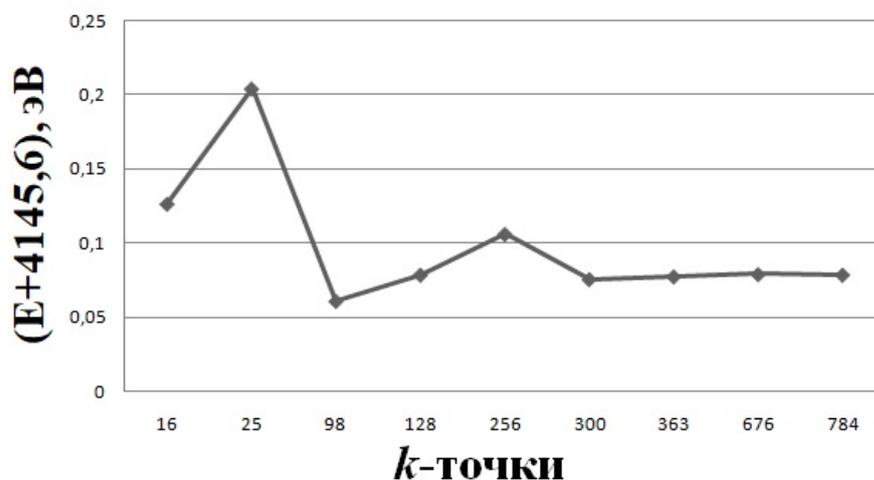


Рис. 4.4. Зависимость полной энергии системы от количества k -точек.

мо взять (300 k -точек). Оптимизация параметра K_{max} проведена ниже, при вычислении энергии растворения углерода в ГЦК-железе.

Чтобы утверждать, что точность наших данных составляет 0,01 эВ, мы провели оптимизацию $R_{mt}(C)$ растворённого в системе из 32 атомов железа рис. 4.5. Потом мы провели оптимизацию K_{max} . Для этого нами были вычислены энергии растворения углерода при различных параметрах K_{max} рис. 4.6. Расчёты проводились при $N_k = 343$ в зоне Бриллюэна.

Fe32C НМ

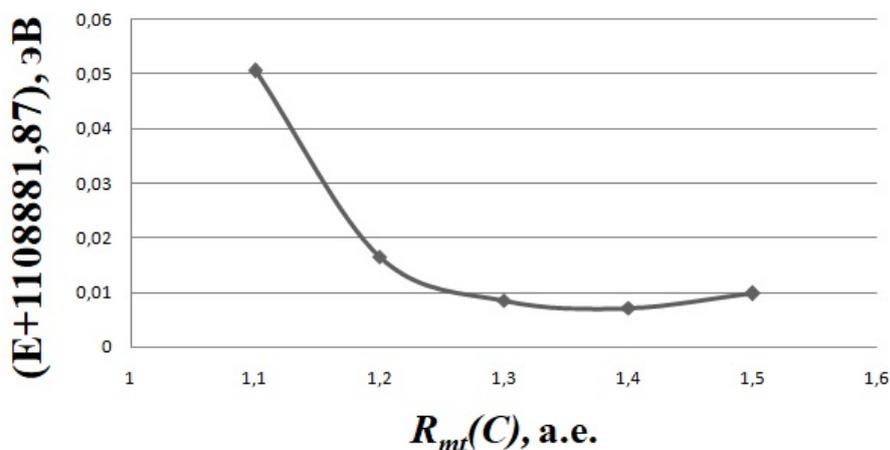


Рис. 4.5. Зависимость полной энергии системы от $R_{mt}(C)$.

Из графика видно, что увеличение $R_{mt}(C)$ больше 1,2 а.е. не приводит к изменению энергии системы больше чем на 0,01 эВ.

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе оценивалась по формуле:

$$\Delta H(C) = E(Fe_{32}C) - E(Fe_{32}) - \frac{1}{4} * E(C_4) \quad (4.1)$$

где $E(Fe_{32}C)$ – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и одного атома углерода, находящегося в октапоре, $E(Fe_{32})$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа, $E(C_4)$ – энергия суперячейки графита, содержащей 4 атома углерода. Параметры структуры графита были взяты из работы [114] ($a = 2,462 \text{ \AA}$, $c = 6,656 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Для того, чтобы утверждать, что наша точность составляет 0,01 эВ, мы вычислили энергию растворения углерода в НМ ГЦК-железе рис. 4.6.

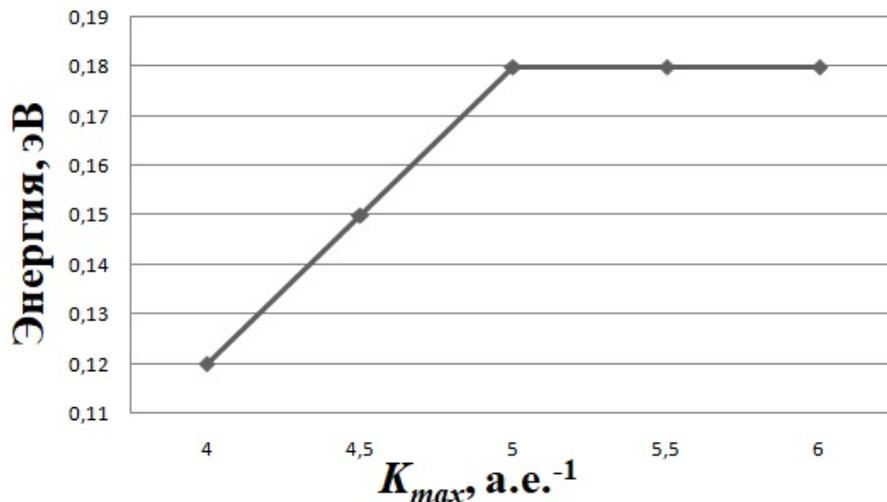


Рис. 4.6. Зависимость энергии растворения углерода в ГЦК-железе от величины K_{max} .

Из рис. 4.6 видно, что энергия растворения углерода в ГЦК-железе перестаёт увеличиваться при увеличении вектора плоских волн K_{max} больше 5 а.е.⁻¹.

Таким образом получено, что для моделирования суперячейки из 32 атомов ГЦК-железа необходимо использовать следующие параметры: $N_k = 64$

точки ($N_k = 343$ точки для точных); $K_{max} = 5$ а.е.⁻¹; $R_{mt}(Fe) = 2,0$ а.е. Для углерода $R_{mt}(C) = 1,2$ а.е.

4.2. Расчёт в различных упорядоченных магнитных состояниях

В данной работе соответствующий магнитный порядок задавался искусственно в качестве начального условия. В НМ состоянии магнитные моменты атомов железа задавались равными нулю. При расчёте в ферромагнитном состоянии все магнитные моменты атомов железа ориентировались вдоль одного направления. В АФМ1 искусственно чередовались слои атомов железа со спином вверх и со спином вниз. Аналогично в АФМД состоянии, чередовались два слоя атомов железа со спином вниз и два слоя атомов железа со спином вверх. Для всех типов магнитного порядка проводилась объёмная минимизация параметра решетки и атомно-силовая релаксация конфигурации системы, при которой исходный магнитный порядок сохранялся. Различные магнитные моменты атомов железа в ФМНС и ФМВС, как и ожидалось, были получены вследствие изменения объёма системы. При вычислении энергии растворения использовались отрелаксированные конфигурации, соответствующие минимальной энергии.

Моделирование НМ ГЦК-железа проводилось в программном пакете WIEN2k а также в его предыдущих версиях WIEN97 и WIEN95 [67, 71, 86, 87]. При этом использовались параметры $R_{mt} = 2,2$ а.е., 72 k -точки [69, 87] и 145 k -точек [71] в неприводимой зоне Бриллюэна, параметр обрезания плоских волн $R_{mt}K_{max} = 9$ [69, 71, 81]. В статье [86] k -сетка из $12*12*4$ точек в зоне Бриллюэна. В статье [81] использовалась k -сетка из $12*12*12$ точек и $R_{mt} = 2,0$ а.е. В работе [69] аппроксимация производилась, так же как и в нашей работе уравнениями Мурнагана. В статьях [69, 71] использовался метод линейных присоединённых плоских волн FLAPW с использованием обобщён-

ного градиентного приближения GGA. В [71] использовалась, как и у нас, суперячейка из 32 атомов.

В статье [84] в программном пакете WIEN2k исследовались кубические фазы ГЦК-железа: НМ, ФМВС и ФМНС. В этом исследовании использовался метод линейных присоединённых плоских волн FLAPW в обобщённом градиентном приближении PBE-GGA. Моделировалась суперячейка из 32 атома железа с $R_{mt}(Fe) = 2,2$ а.е. и 4000 k -точек в зоне Бриллюэна.

Иглесиас в работе [70] в программном пакете WIEN2k моделировал ГЦК-железо в различных магнитных состояниях (НМ, ФМНС, ФМВС, АФМ1, АФМД). Для моделирования использовался обменно-корреляционный функционал PBE-GGA. Основные параметры точности $R_{mt}K_{max} = 9,0$ и $N_k = 165$ точек в неприводимой зоне Бриллюэна. Радиус маффин-тин сферы железа составил $R_{mt}(Fe) = 2,2$ а.е.

Авторы работы [82] в программном пакете WIEN2k моделировали ГЦК-железо в НМ и АФМ состояниях. Моделирование производилось методом линейных присоединённых плоских волн FLAPW в приближении локальной спиновой плотности LSDA. При моделировании использовались $R_{mt}(Fe) = 2,2$ а.е. и 45-156 k -точек в неприводимой зоне Бриллюэна. Число k -точек больше чем в наших расчётах, однако это не говорит о том, что результаты лучше, потому что необходима оптимизация всех параметров моделирования.

Моделирование ФМ состояния полнопотенциальными методами проведено в работах [70, 84], и АФМ в работах [70, 82]. В ФМ состоянии при минимизации параметра решётки у железа обнаруживается два минимума (ФМНС и ФМВС). Проведя собственные расчёты, мы подтвердили данный результат. Считается, что реальное ГЦК-железо представляет собой смесь этих двух фаз, причём доля ФМВС, больше чем ФМНС. Свои результаты и результаты рассмотренных нами работ мы внесли в таблицу 4.1.

Из таблицы 4.1 видно, что значение равновесных параметров решётки и

Значения параметра решётки и магнитного момента для различных магнитных состояний ГЦК-железа.

Работа	Фаза	Параметр решётки, Å	Магнитный момент, μ_B
[69–71, 73, 79–87]	НМ	3,38-3,6	0
Данная работа	НМ	3,45	0
[70, 71, 73, 83–85]	ФМНС	3,464-3,49	0,62-1,04
Данная работа	ФМНС	3,48	0,99
[69–71, 73, 83, 84]	ФМВС	3,63-3,65	2,5-2,64
Данная работа	ФМВС	3,635	2,59
[70, 71, 73, 83, 85]	АФМ1	3,452-3,498	0,46-1,33
Эксп. [8–10]	АФМ1	3,562 [8]	0,5 [9, 10]
Данная работа	АФМ1	3,49	1,29
[21, 70, 71, 73, 83, 85]	АФМД	3,471-3,6	0,72-1,9
Данная работа	АФМД	3,54	1,88
Эксп. [11, 14]	Парамаг.	3,54 [14]	0,6 [11]

магнитных моментов полученных в нашей работе совпадают с работами по компьютерному моделированию других авторов. Значение параметра решётки для ФМВС состояния совпало с экспериментальным значением. Но для АФМ1 состояния наблюдается небольшое различие со значением полученным в нашей работе. Это связано с тем, что в работах [8–10] АФМ1 состояние было неколлинеарным. Спины атомов были наклонены под небольшим углом. Из всего вышесказанного мы делаем вывод, что наши параметры моделирования и наш метод способны дать достаточно точный результат расчёта и параметры моделирования подобраны нами верно.

Отметим, что магнитная структура может реализоваться как в кубических решетках (НМ, ФМВС, ФМНС, АФМ1, АФМД), так и в тетрагональных

решетках (АФМ1-т, АФМД-т), причем тетрагональные состояния являются более низколежащими по энергии. Поэтому в данной работе помимо всех наиболее известных магнитных кубических состояний для описания парамагнитного состояния ГЦК-железа использовалось также антиферромагнитное двухслойное тетрагональное АФМД-т состояние.

В работах Медведевой [83] и Хэпбурна [74] считается, что АФМД состояние является наиболее стабильным и лучше всего подходит для моделирования парамагнитного ГЦК-железа. Однако, ряд авторов используют иные магнитные состояния для вычисления различных энергетических параметров. Например, в работе Джианг [73], энергия диффузии вычислялась в ФМ состоянии железа, и она почти совпала с экспериментальным значением. Поэтому необходимо проверить, какая магнитная структура, будет наилучшим способом воспроизводить магнитный момент и равновесный параметр решетки парамагнитного ГЦК-железа.

На рисунке 4.7 приведена разница полной энергии систем различных магнитных конфигураций железа с энергией АФМД состояния.

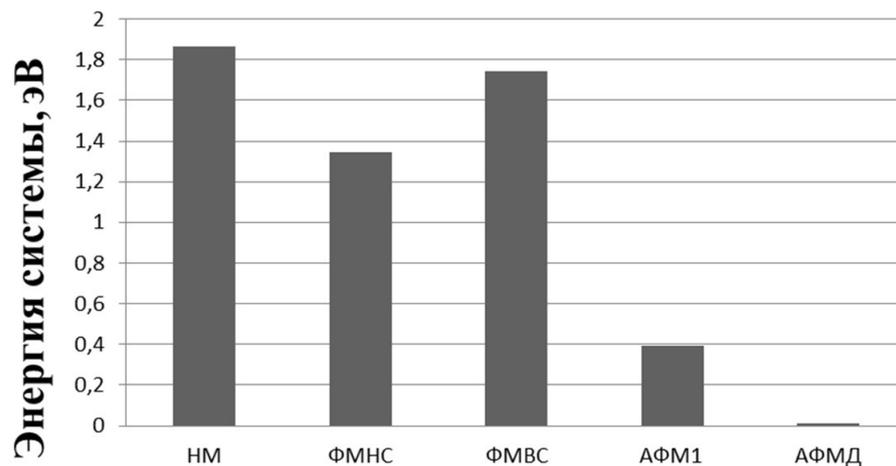


Рис. 4.7. Разница полной энергии систем различных магнитных конфигураций железа с энергией АФМД состояния.

Из анализа рис. 4.7 видно, что АФМД магнитное состояние лежит ниже остальных состояний по энергии и, следовательно, является основным (наи-

более стабильным) в ГЦК-железе.

Углерод растворяясь в ГЦК-железе увеличивает параметр решётки и расталкивает ближайшие атомы железа. Моделирование растворения одиночного атома С в НМ ГЦК-железе, показало, что равновесный параметр решётки увеличивается с 3,45 Å до 3,475 Å, а ближайшие атомы железа расталкиваются на 7,5 %. Полученные результаты находятся в согласии с аналогичными результатами, полученными Н. Медведевой [80], где при растворении углерода в НМ состоянии, было получено, что атом С увеличивает параметр решётки с 3,456 Å до 3,472 Å и расталкивает ближайшие атомы железа на 7,7 %. При растворении углерода в АФМД состоянии происходит увеличение параметра решётки с 3,54 Å до 3,555 Å, что очень хорошо согласуется с экстраполяцией на ноль градусов Кельвина данных работы Онинка [14], в которой были получены экспериментальные данные по температурному измерению параметра решётки. Нами было обнаружено образование в первом окружении слегка несимметричного октаэдра, у которого апикальный атом, с противоположным направлением спина относительно других атомов железа, смещается лишь на 4 %, другой апикальный атом – на 6,5 %, тогда как планарные атомы – на 7,1 %. В таблице 4.2 приведены результаты моделирования равновесного параметра ГЦК-решетки железа в различных магнитных состояниях при помещении в суперячейке одиночного атома С, что соответствует содержанию углерода в 3 ат. %.

Из анализа таблицы 4.2 видно, что равновесные параметры решётки для всех магнитных конфигураций хорошо совпадают с результатами работ других авторов. Впервые нами дополнительно получены данные о том, насколько атом углерода расталкивает ближайшие атомы железа в НМ и АФМД конфигурациях. Подтверждено, что АФМД состояние матрицы наиболее точно воспроизводит параметр решетки парамагнитного железа.

Сравнение значений энергии растворения углерода в ГЦК-железе прове-

Таблица 4.2

Значение параметров решётки после растворения атома углерода в ГЦК-железе.

Работа	Фаза	Параметр решётки, Å
[80, 83]	НМ	3,47-3,472
Данная работа	НМ	3,475
[73, 83, 85, 115]	ФМВС	3,58-3,65
Данная работа	ФМВС	3,645
[83]	АФМ1	3,51
Данная работа	АФМ1	3,525
[83]	АФМД	3,55
Данная работа	АФМД	3,555
Эксп. [14]	Парамаг.	3,569

дено в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе, эВ

Работа	Фаза	Энергия
[73]	ФМВС	-0,17
[88]	НМ	0,145
Данная работа	НМ	0,18
[74]	АФМ1-т	0,263
Данная работа	АФМД	0,34
[74]	АФМД-т	0,323
Данная работа	АФМД-т	0,47
[89]	АФМД-т	0,55
Эксп. [19–24]	Парамаг.	0,36-0,46

Из анализа таблицы 4.3 видно, что магнитные состояния типа АФМД (кубическая ГЦК-решетка) и АФМД-т (тетрагональная ГЦК-решетка) позволя-

ют получить хорошее описание энергии растворения углерода в ГЦК-железе. Результаты наших расчётов хорошо согласуются с результатами работ других авторов. Различие в энергиях растворения в кубической и тетрагональной фазе говорит о наличии сильного влияния тетрагонального искажения структуры на свойства моделируемого ГЦК-железа.

Расчёт энергии взаимодействия между двумя растворенными атомами углерода был проведен для двух магнитных состояний - НМ и АФМД. АФМД состояние матрицы является наиболее стабильным, и в этом состоянии энергия растворения углерода наиболее близка к экспериментальным значениям. Аналогичный расчет в НМ состоянии позволяет качественно оценить влияние магнетизма матрицы на энергию взаимодействия атомов углерода. Расчётами в НМ состоянии занимались в работах [80, 93, 94]. Во всех работах получено, что отталкивание во второй сфере, сильнее чем в первой. В АФМД состоянии наблюдается анизотропия. В первом окружении существует три возможных расположения атомов углерода, а во втором - два. Данные по расчёту равновесных параметров решётки и тетрагональностей внесены в таблицу 4.4. Сравнение значений энергии взаимодействия в АФМД состоянии матрицы железа приведены в таблице 4.5.

Из анализа таблицы 4.5 мы видим, что наши результаты имеют качественное согласие с работой Хэпбурна. Атомы углерода не только перестают отталкиваться, но и начинают притягиваться во второй координационной сфере, в позиции 2b. Это объясняет аномальное увеличение тетрагональности в таблице 4.4. Однако, данные по энергиям взаимодействия противоречат работам других авторов. В первых двух сферах должно быть отталкивание между атомами углерода, причём во второй сфере они должны отталкиваться сильнее. Причина этого, огромное влияние магнитной структуры на энергию взаимодействия атомов углерода. Локальное магнитное окружение будет сильно влиять на энергию системы, в следствии чего, возможны сильные

Таблица 4.4

Значение параметров решётки и тетрагональности в суперячейках из 32 атомов ГЦК-железа с двумя атомами углерода.

Расположение атомов углерода	Параметр решётки, Å		Тетрагональность c/a
	Куб.	Тетр.	
1	3,575	3,51	1,058
1b	3,58	3,495	1,075
1c	3,565	3,495	1,065
2a	3,59	3,49	1,086
2b	3,59	3,49	1,088
3	3,57	3,495	1,067
4	3,575	3,535	1,034

Таблица 4.5

Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в АФМД ГЦК-железе, эВ.

Расположение атомов углерода	Данная работа [74]		
	Куб.	Тетр.	Тетр.
1a	0,17	0,36	0,104
1b	0,18	0,08	0,106
1c	0	-0,01	0,034
2a	0,5	0,97	0,174
2b	0,58	-0,03	-0,023
3	0,13	0,07	-
4	-0,09	0,23	-

флуктуации энергии при моделировании парамагнитного состояния. Поэтому необходимы другие методы моделирования парамагнитного состояния.

4.3. Методика расчёта неупорядоченного парамагнитного состояния

Температурный диапазон существования ГЦК-железа лежит выше 1000 К, но используемая в рамках программного пакета WIEN2k теория функционала плотности позволяет провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. При объёмной минимизации по энергии нами было получено, что происходит образование упорядоченных магнитных структур, которые не позволяют учесть наличие магнитного беспорядка. Кроме того при высоких температурах в парамагнитном ГЦК-железе возникают различные локальные магнитные структуры (локальные флуктуации магнитного порядка). Если атом углерода попадает в области с различным магнитным порядком, он может обладать различной энергией растворения, а средняя энергия по сплаву будет представлять собой усреднённое значение по таким локальным параметрам, влияние локальных флуктуаций магнитного порядка. Для учета указанных эффектов в данной работе предложена модель парамагнитного состояния, основанная на схеме отбора магнитонеупорядоченных структур (MSM). Близкая схема использована ранее в работе Пономаревой [116].

Для учета эффектов температурного расширения при моделировании проводилась атомно-силовая релаксация системы, без объёмной минимизации. При этом использовались экспериментальные значения параметров решётки, взятые из работы Онинка [14] для $T = 1400$ К: $a = 3,667$ Å – для чистого ГЦК-Fe, $a = 3,687$ Å – для системы из 32 атомов железа и растворённого атома углерода и $a = 3,707$ Å – для системы из 32 атомов железа и двух растворённых атомов углерода.

Различные неэквивалентные магнитные конфигурации были получены с помощью программы BINAR [117]. В основе алгоритма программы BINAR

лежит анализ степени неупорядоченности множества случайных конфигураций, полученных «вбрасыванием» атомов железа со спином вверх в подрешетку атомов железа со спином вниз с использованием генератора случайных чисел (в нашей суперячейке из 32 атомов – 16 атомов со спином вверх и 16 со спином вниз). После этого производится отбраковка конфигураций, не соответствующих критерию неупорядоченности. В качестве такого критерия используется величина суммы квадратов отклонений числа разнородных пар атомов (первый сорт атомов - атомы железа со спином вверх, второй сорт - атомы железа со спином вниз) во второй координационной сфере для рассматриваемой конфигурации от статистических средних значений для полностью неупорядоченной бинарной смеси (критерий согласия Пирсона χ^2). В результате определялись магнитные конфигурации, в наибольшей степени соответствующие неупорядоченной ориентации атомных магнитных моментов по узлам суперячейки, и обеспечивающие равенство нулю полного магнитного момента ячейки.

В данной работе были получены 16 различных неэквивалентных магнитных конфигураций с помощью программы BINAR [117]. По известной разности полной энергии n -ой конфигурации системы и энергии системы в наименьшем, основном состоянии была вычислена каноническая статсумма S :

$$S = \sum_{n=1}^5 \exp\left(\frac{-(E_n - E_0)}{kT}\right) \quad (4.2)$$

где E_0 – энергия основного состояния, а E_n – энергия системы в n -ом энергетическом состоянии; k – коэффициент Больцмана, $T = 1400$ К (средняя температура существования ГЦК-фазы железа).

Из отношения вклада в статсумму от данной конфигурации S_n к всей статсумме была вычислена вероятность существования магнитного состоя-

ния:

$$P_n = \frac{S_n}{S} \quad (4.3)$$

Это позволяет вычислить усредненное по магнитным конфигурациям значение полной энергии суперячейки ГЦК-матрицы железа, содержащей один или два внедренных атома углерода по формуле:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n \quad (4.4)$$

Для расчётов выбирались 5 лежащих ниже остальных по энергии магнитных конфигураций (рис. 4.8). Магнитные конфигурации низкоэнергетических состояний напоминают суперячейку АФМД структуры, в каждой плоскости которой в среднем у 2 атомов из 8 магнитные моменты перевернуты относительно ориентации остальных атомов. В высокоэнергетических же состояниях магнитные конфигурации полностью разупорядочены. Вероятность существования остальных конфигураций была меньше 3 %, и их учёт не повлиял на конечные результаты, поэтому с целью оптимизации расчётов, в дальнейшем их не учитывали.

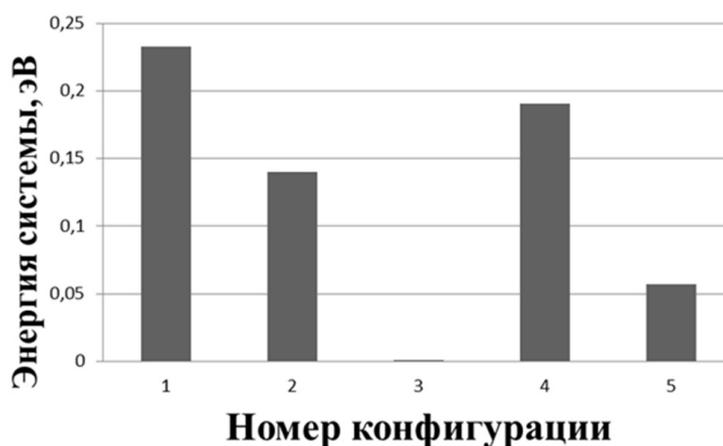


Рис. 4.8. Зависимость полной энергии системы от номера конфигурации. Энергии систем указаны относительно энергии самой низкой конфигурации.

Для тестирования методики был проведен расчет энергии растворения углерода в парамагнитном состоянии ГЦК-железа (таблица 4.6), величина

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе, в различных магнитных конфигурациях

Номер конфигурации	Вероятность	Энергия растворения, эВ
1	6 %	-0,08
2	14 %	0,24
3	44 %	0,3
4	9 %	0,19
5	27 %	0,29
$\langle E \rangle$	100 %	$0,25 \pm 0,03$

которой оказалась равной $0,25 \pm 0,03$ эВ, что близко к экспериментальным значениям 0,36-0,46 эВ [19–24].

Из анализа таблицы 4.6 видно, что энергия растворения в парамагнитном состоянии составила $0,25 \pm 0,03$ эВ. Сравнение значений энергии растворения углерода для концентрации 3 ат.% углерода, проведено в таблице 4.7:

Результаты таблицы 4.7, показывают, что учёт парамагнетизма снижает энергию растворения углерода на 35 %. Однако, значение энергии, полученное теоретически, неплохо совпадает с экспериментальными результатами, что говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования им других энергетических характеристик, таких как энергия взаимодействия, вклад упругих эффектов и т.д.

4.4. Расчёт энергий взаимодействия и активности углерода в ГЦК-железе

В главе 1 было показано, что основным методом расчёта энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, являются данные об активности углерода. Чтобы прояснить вопрос, почему данные по активности

Энергия растворения углерода в ГЦК-железе, эВ.

Работа	Фаза	Энергия, эВ
[73]	ФМВС	-0,17
[88]	НМ	0,145
Данная работа	НМ	0,18
[74]	АФМ1-т	0,263
Данная работа	АФМД	0,34
[74]	АФМД-т	0,323
Данная работа	АФМД-т	0,47
[89]	АФМД-т	0,55
Эксп. [19–24]	Парамаг.	0,36-046
Пономарёва [116]	Парамаг.	0,2
Данная работа	Парамаг.	0,25±0,03

углерода могут быть воспроизведены при сильно различающихся значениях энергий взаимодействия пары атомов углерода, был проведён ряд расчетов. Сначала мы ограничили взаимодействия между атомами углерода только радиусом первой координационной сферы, и нашли зависимость активности углерода от величины энергии взаимодействия ближайших соседей E_1 , данные представлены на рис. 4.9.

Из рис. 4.9 видно, что при увеличении энергии взаимодействия кривая активности смещается вверх и хорошо описывает ход экспериментальных значений при $E_1 \approx 0,087$ эВ. Если теперь зафиксировать данное значение E_1 , увеличить радиус взаимодействия атомов углерода до второй координационной сферы, то можно рассмотреть влияние параметра E_2 - энергии взаимодействия для соседей, следующих за ближайшими. Из рис. 4.10 видно, что в зависимости от знака и величины параметра взаимодействия вторых соседей, можно плавно сдвигать кривую активности как вверх, так и вниз. Отсюда

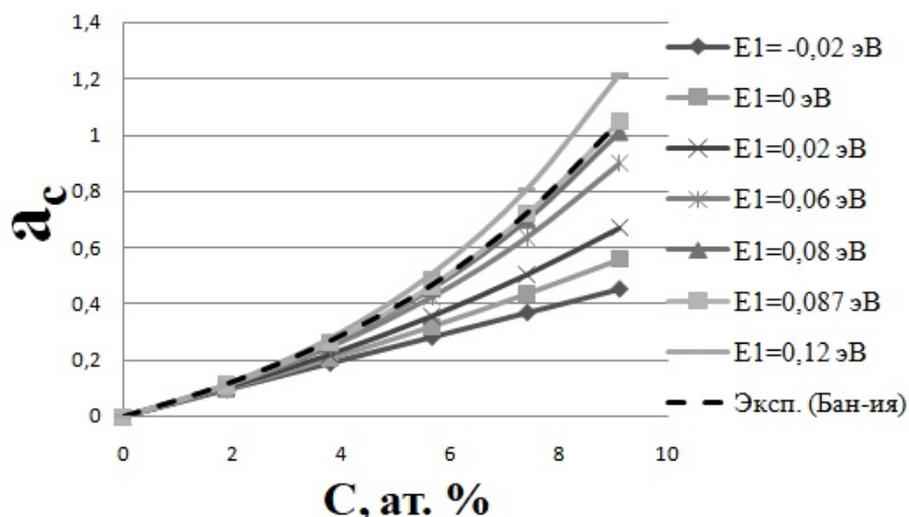


Рис. 4.9. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации при $T=1423$ К. Кривые получены используя разные энергии взаимодействия между атомами углерода в первой координационной сфере.

следует, что добиться хорошего согласия с экспериментальной зависимостью активности углерода от концентрации можно огромным числом способов. Например, можно взять параметр $E1$ больше чем $0,087$. Тогда, в соответствии с рис. 4.10, расчетная кривая пойдет выше экспериментальной.

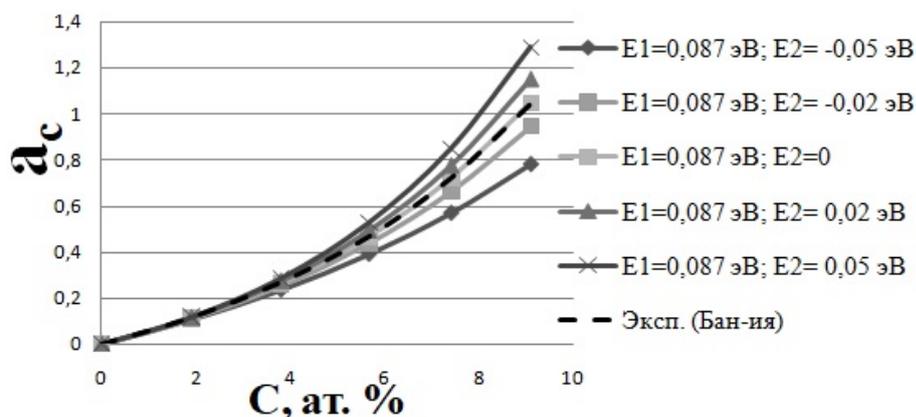


Рис. 4.10. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации при $T=1423$ К. Кривые получены используя разные энергии взаимодействия между атомами углерода во второй координационной сфере.

Зафиксировав параметр $E1$, произведено изменение параметра $E2$. Из графика на рис. 4.10 видно, что если параметр $E2$ отрицательный, то рас-

четная кривая опустится вниз, а если положительный – поднимется вверх. В работе [53] было высказано предположение, что расчет активности углерода при учете взаимодействий в двух координационных сферах ($E1$ и $E2$) приводит к тому же результату, что и расчет в приближении только ближайших соседей с эффективным параметром ε_0 , равным

$$\varepsilon_0 = (z1 * E1 + z2 * E2)/z1 \quad (4.5)$$

где $z1$ и $z2$ – число соседей в первой и второй координационных сферах. Для проверки данного соотношения мы провели ряд расчетов методом Монте-Карло с различными наборами параметров $E1$ и $E2$, которые при подстановке в (4.5) приводят к одному и тому же значению $\varepsilon_0 \approx 0,087$ эВ. Результаты расчета, приведенные на рис. 4.11, показывают, что соотношение (4.5) не является абсолютно точным, но достаточно надежно позволяет определить эквивалентные наборы $E1$ и $E2$, приводящие к согласию с экспериментальной кривой активности углерода в железе.

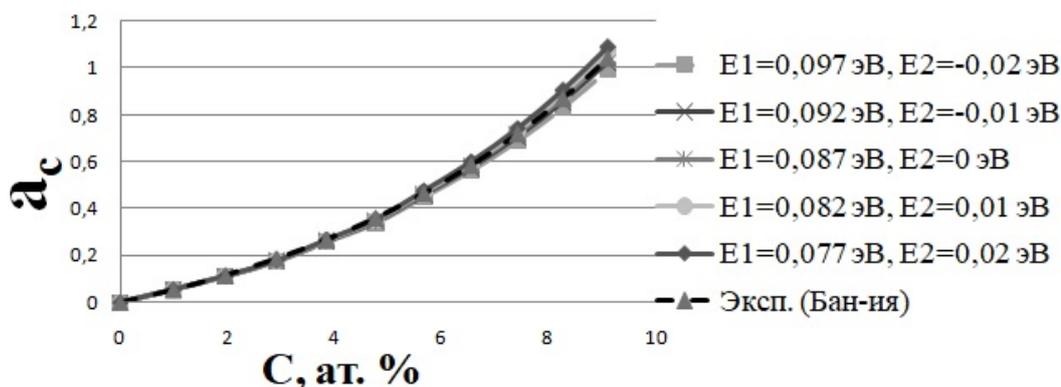


Рис. 4.11. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации при $T=1423$ К. Кривые получены для различных наборов энергий взаимодействия между атомами углерода в первой и второй координационной сфере ($E1$ и $E2$), удовлетворяющих условию $\varepsilon_0=0,087$ эВ.

Таким образом, мы показали, что задача определения параметров взаимодействия атомов углерода по экспериментальным данным об активности

имеет множество решений, т.е. является математически некорректно поставленной.

Не меняет принципиально данный вывод и привлечение данных о распределении углерода, полученных из мёссбауэровских спектров [28, 53, 54]. Поэтому в последние годы все большее внимание уделяется методам первопринципного компьютерного моделирования (*ab initio modelling*), главным достоинством которых является отсутствие каких-либо входных данных, влияющих на достоверность результатов, при использовании минимального количества подгоночных параметров. Такие расчеты для примесей углерода в ГЦК-железе были проведены в работе Пономаревой [95] и в нашей работе. Для нахождения энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе использовалась формула:

$$\Delta E(C - C) = E(Fe_{32}C_2) - 2 * E(Fe_{32}C) + E(Fe_{32}) \quad (4.6)$$

$E(Fe_{32}C_2)$ энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и двух атомов углерода, находящихся в октапорах. Первый атом помещался в октапору, находящуюся в начале координат (позиция 0 на рис. 4.12). Второй атом последовательно помещался в первую, вторую и третью координационную сферу относительно первого (позиции 1, 2, 3 на рис. 4.12). Отметим, что найденную в нашем случае энергию взаимодействия во второй и третьей координационных сферах необходимо разделить пополам. Это связано с тем, при расчете используются периодические граничные условия, а эти позиции (рис. 4.12), находятся на равном удалении от атома углерода в начале координат и его периодического повторения, возникающего при периодической трансляции ячейки. В силу этого, рассчитанная энергия оказывается равна удвоенной энергии взаимодействия между изолированной парой атомов углерода.

В таблице 4.8 данные об энергии взаимодействия атомов углерода в ГЦК-

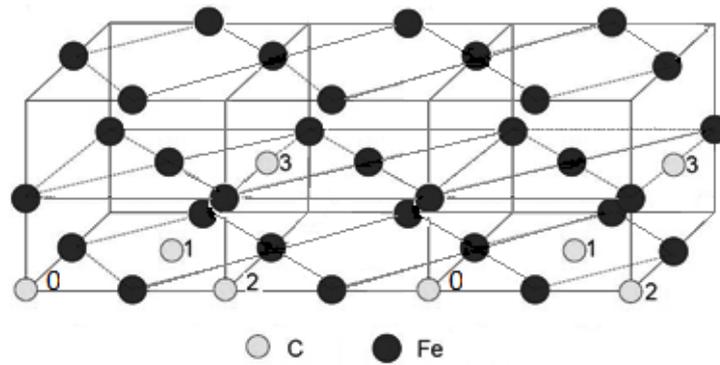


Рис. 4.12. Расположения атомов углерода в суперячейке из 32 атомов железа, с учётом периодических граничных условий. Новая суперячейка начинается от второго атома номер ноль. Атомы железа чёрным цветом, а углерода светлым.

железе, находящихся в различных координационных сферах, получены методами *ab initio* моделирования и сопоставляются с данными других работ (мы оставили только основные работы).

Таблица 4.8

Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, эВ.

Статья	Эффективный параметр ϵ_0	Координационная сфера			
		1	2	3	4
Ода [53]	0,0735	0,036	0,075	-	-
Маклеллан [45]	0,087	0,087	-	-	-
Блантер [54]	0,1995	0,115	0,169	-	-
Хэпбурн [74]	0,0225	0,034	-0,023	-	-
Пономарёва [95]	0,265	0,18	0,17	-0,004	0,004
Данная работа	0,11	0,06	0,1	0,005	-

Как следует из таблицы 4.8, данные С-С взаимодействия, полученные нами близки, ранее полученным [53, 54] и выводу представленному в главе 1.1, отталкивание между атомами углерода во второй координационной сфере сильнее чем в первой. Для моделирования магнитного беспорядка в парамагнитной ГЦК-фазе в нашем расчёте и расчёте Пономарёвой [95] использован

метод специальных квазинеупорядоченных структур (SQS) [118]. Каждая из SQS представляет собой случайно сгенерированную магнитную конфигурацию с полным магнитным моментом, равным нулю. Данные работы [95] позволяют нам рассмотреть вопрос о том, как влияет учет дальнедействующего взаимодействия между примесями углерода на термодинамические свойства твердого раствора. Действительно, взаимодействие между примесями углерода носит упругий, а значит, дальнедействующий характер. Это взаимодействие убывает с ростом радиуса рассматриваемой координационной сферы, но одновременно с этим растет и число атомов в ней. Поэтому данный вопрос является существенным для дальнейшего обсуждения. Мы провели расчет кривой активности углерода по данным работы [95], ограничивая радиус взаимодействия последовательно первой, второй, третьей, четвертой и пятой координационной сферой. Сравнение полученных результатов между собой и экспериментальной кривой представлено на рис. 4.13. Как видно из приведенных данных, влияние взаимодействия в третьей, четвертой и пятой координационных сферах оказалось незначительным (Пономарёвой получено, что энергия взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе в пятой координационной сфере составляет 0 эВ).

Используя прямой расчет концентрационной зависимости активности углерода в ГЦК-железе по данным таблицы 4.8, проведено сравнение результатов для различных параметров взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, полученных как термодинамическими, так и *ab initio* методами (рис. 4.14).

Результаты, представленные на рис. 4.14, показывают, что все модели с эффективным параметром ϵ_0 , близким по величине к значению 0,087 эВ, хорошо согласуются с экспериментом и данными Маклеллана [46], а для моделей с большим значением согласие ухудшается. Обе параметризации углеродных взаимодействий, полученных по данным *ab initio* расчетов, дают

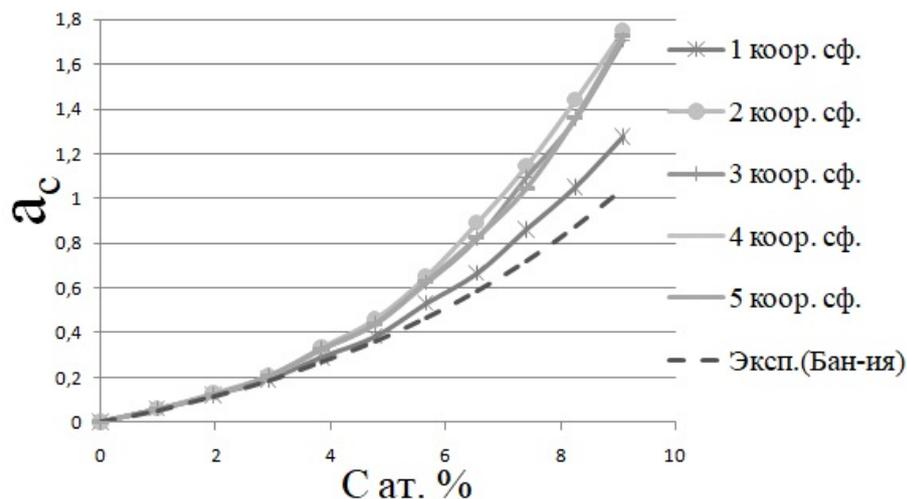


Рис. 4.13. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации при $T=1423$ К. Кривые получены при использовании данных Пономарёвой [95] с учётом различного числа координационных сфер между атомами углерода.

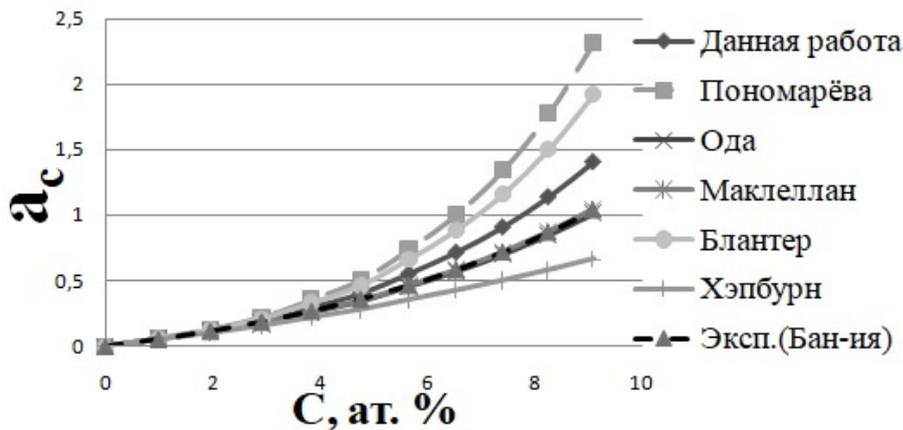


Рис. 4.14. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации при $T=1423$ К. Кривые получены методом Монте-Карло при использовании данных таблицы 4.8.

худшее согласие с экспериментальной кривой, чем модельные термодинамические (рис. 4.12). Это объясняется отсутствием подгоночных параметров при квантово-механическом расчете, но свидетельствует о необходимости их уточнения. Видно также, что кривая активности в ГЦК-железе, полученная из наших данных по энергиям взаимодействия, ближе к экспериментальной кривой, чем кривая, полученная из данных [95].

4.5. ВЫВОДЫ

Предложена методика усреднения результатов моделирования по наиминимальным по энергии магнитным конфигурациям, наиболее близким к парамагнитному беспорядку. Энергия растворения углерода в парамагнитном состоянии γ -Fe составила $0,25 \pm 0,03$ эВ. Данное значение энергии неплохо совпадает с экспериментальными результатами, что говорит о работоспособности методики.

Показано, что после внедрения в решётку парамагнитного γ -железа атом углерода раздвигает ближайшие атомы железа в среднем на 5,1 %, что меньше, чем при растворении в немагнитном (7,5 %) и АФМД (6,5 %) состояниях железа. При растворении углерода в ГЦК-решетке железа происходит снижение среднего магнитного момента на атом железа в первой координационной сфере и увеличение во второй.

Проведен расчет зависимости энергии взаимодействия между атомами углерода от расстояния между ними в парамагнитном состоянии ГЦК-железа. Показано, что взаимодействие между атомами углерода носит отталкивающий характер, причем оно максимально во второй, а минимально в третьей координационной сфере. Полученные нами значения энергии взаимодействия между атомами углерода существенно отличаются от значений энергии полученных в большинстве термодинамических расчетов.

Все модели с эффективным параметром ϵ_0 , близким по величине к значению 0,087 эВ, хорошо согласуются с экспериментом и данными Маклеллана [46], а для моделей с большим значением согласие ухудшается. Кривая активности полученная из наших энергий взаимодействия хуже совпадает с экспериментальной кривой, чем модельные термодинамические. С одной стороны, это объясняется отсутствием подгоночных параметров при квантово-механическом расчете, но с другой стороны свидетельствует о необходимости

их уточнения. Видно также, что кривая активности в аустените, полученная из наших данных по энергиям взаимодействия, ближе к экспериментальной кривой, чем кривая, полученная из данных [95].

Глава 5

Влияние примесей замещения на сплав железа с углеродом на примере кремния

5.1. Оптимизация параметров моделирования для системы Fe-Si-C

Методами компьютерного моделирования для системы Fe-C все оптимальные параметры уже установлены, поэтому необходимо провести оптимизации параметров моделирования в системе Fe-Si. Анализ работ других авторов, где моделировались эффекты добавления кремния в программном пакете WIEN2k [119–123], показал, что наблюдается определённый разброс значения $R_{mt}(Si)$, поэтому было выбрано несколько первоначальных радиусов $R_{mt}(Si) = 1,8; 1,9; 2,0; 2,1$ а.е. Оптимизация параметра решётки с данными параметрами МТ-сфер Si позволила получить равновесный параметр решётки (рис. 5.1) $a=2,835 \text{ \AA}$, что совпадает с параметром решётки чистого ОЦК-железа. При изменении $R_{mt}(Si)$ происходило незначительное увеличение параметра решётки в третьем знаке после запятой, что при округлении не повлияло на результат.

После получения оптимального параметра решётки, была проведена оптимизация $R_{mt}(Si)$. Как видно из графика на рис. 5.2, в данном случае также не наблюдается минимум полной энергии, а лишь перегиб в районе 2,0 а.е. Так как по данным многих работ известно, что радиусы железа и кремния примерно равны, решено было выбрать $R_{mt}(Si) = R_{mt}(Fe) = 2,00$ а.е.

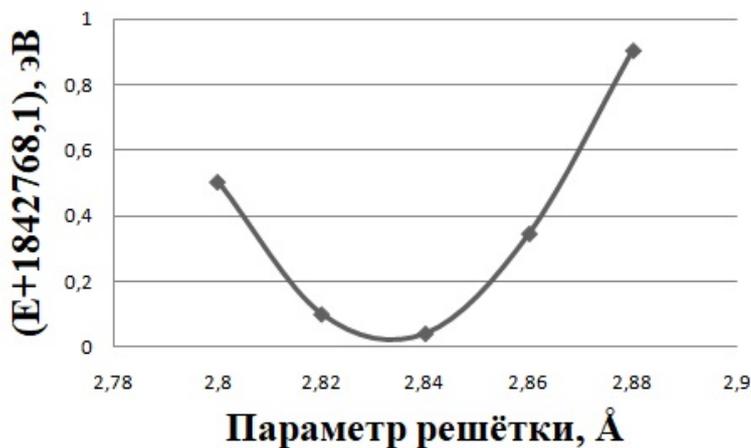


Рис. 5.1. Зависимость полной энергии системы от параметра решётки.

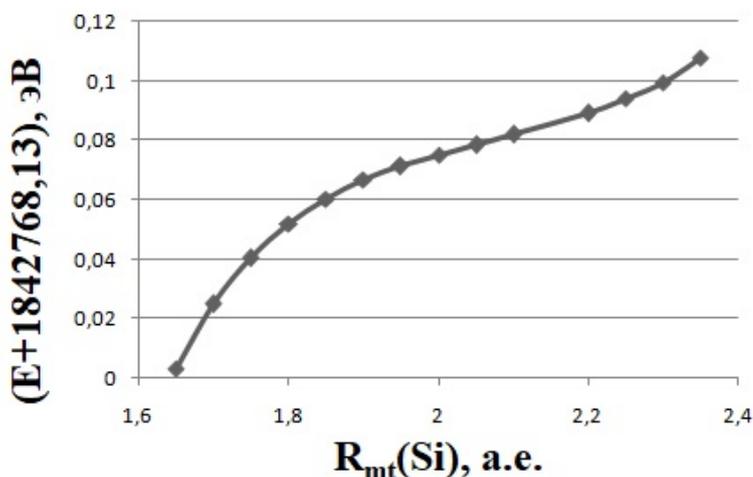


Рис. 5.2. Зависимость полной энергии системы от $R_{mt}(Si)$.

5.2. Моделирование кремния в чистом ОЦК-железе.

При растворении кремний изменяет магнитные моменты атомов железа в своем окружении (рис. 5.3). Магнитный момент атомов железа в первом окружении с $2,23 \mu_B$, уменьшается до $2,045 \mu_B$. Растворение кремния не приводит к изменению параметра решётки системы и возникновению тетрагональности (рис. 5.4). Это не является удивительным, поскольку кремний является примесью замещения, а не внедрения, и к тому же атомный радиус кремния близок к атомному радиусу железа.

Магнитный момент кремния составил $\mu_{Si} = -0,09 \mu_B$ (знак минус озна-

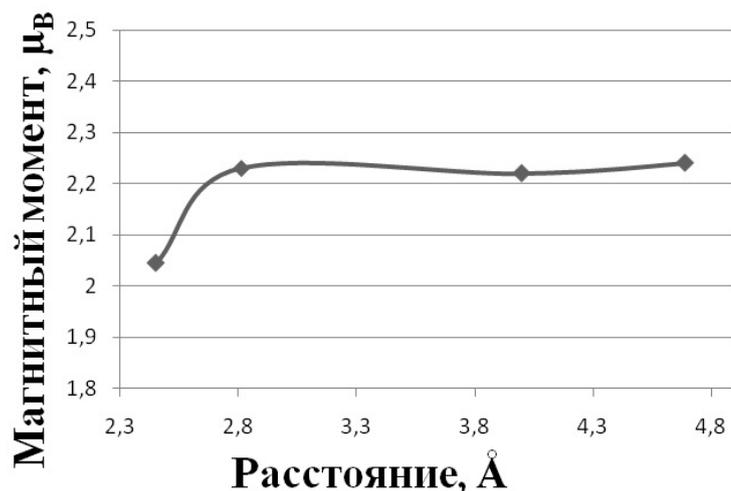


Рис. 5.3. Зависимость магнитного момента на атоме железа от расстояния до атома кремния.

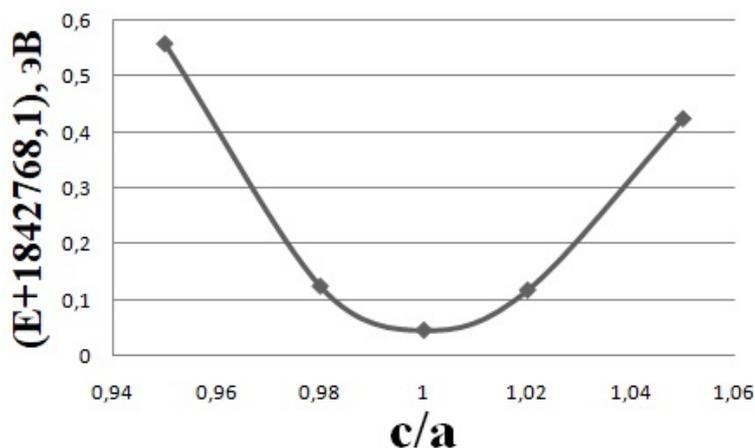


Рис. 5.4. Зависимость полной энергии системы от тетрагональности c/a .

чает, что магнитный момент атома кремния развёрнут противоположно магнитному моменту атомов железа). Сравнение рассчитанных нами полных и парциальных электронных плотностей на атомах железа первой и второй координационной сферы вблизи растворенного атома кремния с данными для чистого железа приведены в таблице 5.1 и на рис. 5.5.

Из анализа рис. 5.5 и таблицы 5.1 видно, что серьёзного изменения электронной плотности не произошло, потому что электроотрицательности кремния и железа близки. Однако, наблюдается небольшая гибридизация p -орбиталей кремния с d -орбиталями t_{2g} - типа атомов железа в первой координационной

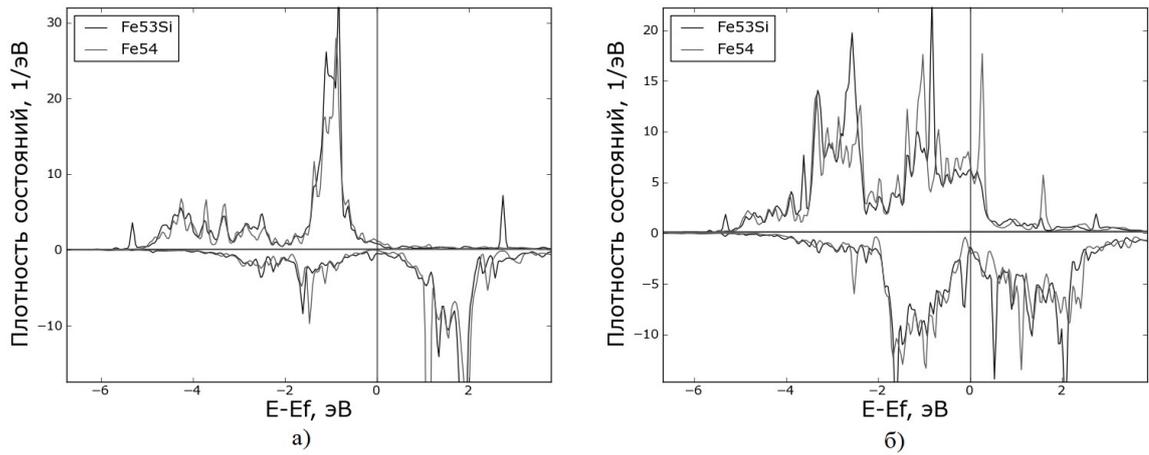


Рис. 5.5. Графики электронной плотности d -состояний атомов железа в первом окружении. Сверху электронная плотность e_g состояний, снизу t_{2g} .

Таблица 5.1

Значения валентной (для уровней выше $2S$) электронной плотности для s , p , d , $d-e_g$ и $d-t_{2g}$ подуровней в атомах железа находящихся в первой и второй координационных сферах от атома кремния.

Спин	Первое окружение				Второе окружение			
	Вверх		Вниз		Вверх		Вниз	
Суперячейка	Fe54	Fe53Si	Fe54	Fe53Si	Fe54	Fe53Si	Fe54	Fe53Si
s	1,12	1,11	1,11	1,12	1,12	1,12	1,11	1,12
p	3,08	3,08	3,09	3,09	3,08	3,08	3,09	3,09
d	3,97	3,89	1,72	1,83	3,97	3,97	1,72	1,72
$d-e_g$	1,68	1,68	0,46	0,5	1,68	1,7	0,46	0,43
$d-t_{2g}$	2,29	2,21	1,24	1,33	2,29	2,27	1,24	1,29

сфере.

Энтальпия растворения кремния в ОЦК-железе оценивалась по формуле:

$$\Delta H(Si) = E(Fe_{53}Si) - \frac{53}{54} * E(Fe_{54}) - \frac{1}{8} * E(Si_8) \quad (5.1)$$

где $E(Fe_{53}Si)$ – энергия отрелаксированной суперячейки состоящей из 53 ато-

мов железа и одного атома кремния, $E(Si_8)$ – энергия суперячейки из 8 атомов кремния. Кремний моделировался в решётке алмаза с параметром решётки, взятым из работы Окада [124] $a=5,43 \text{ \AA}$. Энтальпия растворения составила $-1,19 \text{ эВ}$, что находится в хорошем согласии со значением $-1,12 \text{ эВ}$, полученным в работе Винсента [125] и $-1,2 \text{ эВ}$ полученным в работе Петрика [126].

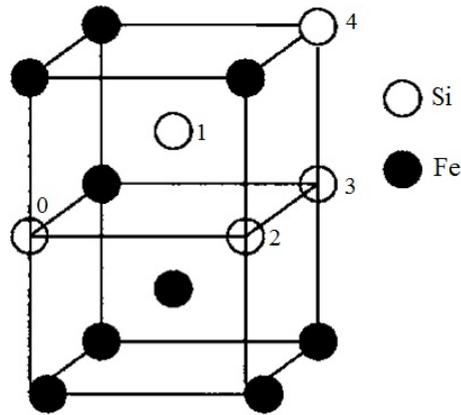


Рис. 5.6. Чёрные кружки атомы железа, не закрашенные кружки атомы кремния. Цифрами обозначены координационные сферы атома кремния. Отсчёт идёт от атома номер ноль.

Энергия взаимодействия между атомами кремния оценивалась по формуле:

$$\Delta E = E(Fe_{52}Si_2) - 2 * E(Fe_{53}Si) + E(Fe_{54}) \quad (5.2)$$

где $E(Fe_{52}Si_2)$ энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 52 атомов железа и двух атомов кремния (рис. 5.6). Энергии взаимодействия между атомами кремния представлены в таблице 5.2:

Как видно из таблицы 5.2, атомы кремния сильно отталкиваются в первых двух координационных сферах. После третьей координационной сферы отталкивание становится близким к нулю. Наши данные близки к данным работы [125]; разница наблюдается для первой координационной сферы. Отличие энергий составляет $0,1 \text{ эВ}$. Причина этого использование в работе [125] псевдопотенциальных методов, которые являются менее точными, чем полно-

Энергии взаимодействия между атомами кремния, растворёнными в ОЦК-железе, эВ

Номер КС	Винсент [125]	Данная работа
1	0,29	0,39
2	0,2	0,2
3	-	0,01
4	-	0,03

потенциальные. Благодаря отталкиванию расстояние между атомами кремния, когда они находятся в первой координационной сфере, увеличилось на $0,21 \text{ \AA}$, во второй координационной сфере оно увеличилось на $0,14 \text{ \AA}$. В последующих координационных сферах не было изменения геометрической структуры.

При растворении кремния магнитный момент на атом железа в суперячейке уменьшается рис. 5.7.

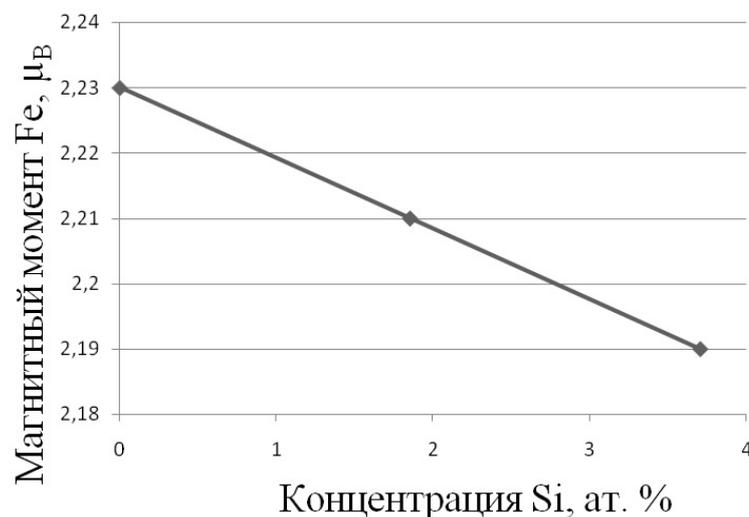


Рис. 5.7. Зависимость среднего магнитного момента на атоме железа от концентрации кремния в ат. %.

Из рис. 5.7 видно, что растворение 1,85 ат.% кремния (один атом кремния на суперячейку из 54 атомов железа) приводит к уменьшению среднего

магнитного момента на атом железа на $0,02 \mu_B$.

5.3. Моделирование характеристик системы Fe-Si-C.

Возможные расположения кремния и углерода в суперячейке из 54 атомов ОЦК-железа представлены на рис. 5.8. Энергия растворения углерода в смесь железа с кремнием оценивалась по формуле:

$$\Delta H(C) = E(Fe_{53}SiC) - E(Fe_{53}Si) - \frac{1}{4} * E(C_4) \quad (5.3)$$

где $E(Fe_{53}SiC)$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 53 атомов железа, одного атома кремния и одного атома углерода, находящегося в октапоре. Значения энтальпии растворения углерода в ОЦК-железе с кремнием представлены в таблице 5.3. Энтальпия растворения углерода в чистом кубическом ОЦК-железе равняется $0,85$ эВ [127].

Таблица 5.3

Энтальпия растворения углерода в ОЦК-железе с кремнием, эВ

Номер КС	Сампав [128]	Данная работа
1	0,9	1,39
2	1,6	1,66
3	0,9	0,88
4	-	0,84
5	-	0,84

Из таблицы 5.3 видно, что в присутствии атома кремния увеличивается энтальпия растворения углерода в первых двух координационных сферах, и практически не изменяется в последующих координационных сферах. Этот результат качественно совпадает с данными Сампава [128] и отчетливо свидетельствует о наличии отталкивания между атомами кремния и углерода.

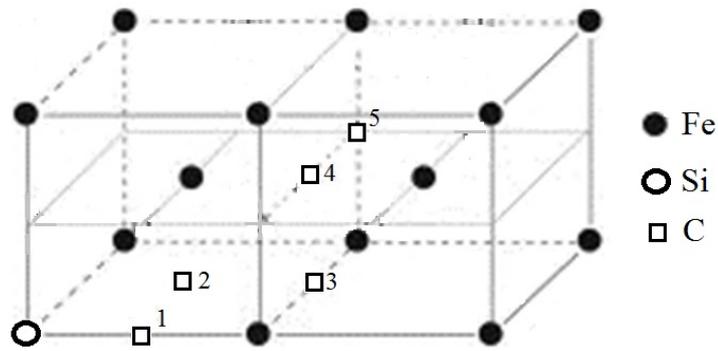


Рис. 5.8. Возможные конфигурации Si-C в ОЦК-железе. Атом углерода занимает октаэдрические позиции 1-5, которые соответствуют первым пяти координационным сферам относительно кремния.

Для более точного анализа характера этого взаимодействия мы провели расчет энергии их взаимодействия для различных взаимных расстояний в пределах первых пяти координационных сфер.

$$\Delta E(\text{Si} - \text{C}) = [E(\text{Fe}_{53}\text{SiC}) - E(\text{Fe}_{54}\text{C})] - [E(\text{Fe}_{53}\text{Si}) - E(\text{Fe}_{54})] \quad (5.4)$$

В данной формуле положительное значение энергии соответствует отталкиванию, а отрицательное притяжению. Результаты расчетов приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Сравнение энергий взаимодействия между атомами кремния и углерода растворёнными в ОЦК-железе, эВ

Номер КС	Бакаев [129]	Симонович [130]	Данная работа
1	0,5	0,478	1,39
2	0,79	0,75	1,66
3	0,01	-0,021	0,88
4	-	-0,057	0,84
5	-	-0,044	0,84

Из таблицы 5.4 видно, что взаимодействие атомов углерода и кремния,

в первых двух координационных сферах, носит отталкивательный характер, причём во второй координационной сфере отталкивание сильнее чем в первой. В третьей и последующих сферах наблюдается очень слабое взаимодействие, которое по мере увеличения расстояния между атомами приближается к нулю. Энергии взаимодействия между атомами углерода и кремния полученные в данной работе находятся в качественном согласии с данными Бакаева [129] и Симоновича [130], хотя и с существенными поправками. Однако основной вывод о сильном отталкивании между атомами углерода и кремния при ближайшем соседстве подтвердился с достаточной точностью.

Результаты расчетов магнитных моментов в суперячейках Fe_{53}SiC , Fe_{54}C и Fe_{53}Si приведены в таблице 5.5. При внедрении только атома углерода, средний магнитный момент на атомах железа возрастает на $0,03 \mu_B$, а при замещении одного атома железа кремнием – уменьшается на $0,02 \mu_B$. При этом обе примеси приобретают отрицательный (антипараллельный магнитному моменту железа) магнитный момент $-0,09 \mu_B$. Отметим, что при замещении железа кремнием равновесный параметр решетки практически не меняется, в то время как средний магнитный момент на атом суперячейки понижается до $1,72 \mu_B$ (прямая линия на рис. 5.10). При одновременном введении в решетку железа атомов Si и C изменение магнитных моментов на атомах весьма интересно. Из таблицы 5.5 видно, что если атомы углерода и кремния удалены друг от друга, то они по-прежнему имеют магнитный момент $-0,09 \mu_B$. При их сближении он немного уменьшается по модулю, становится равным $-0,07 \mu_B$ (знак минус означает противоположное направление магнитных моментов).

При этом их влияние на средний магнитный момент железа практически компенсируется. Однако локальное влияние атомов Si и C оказывается более сильным (рис. 5.9, 5.10).

Из рис. 5.9 и 5.10 видно, что, когда атом Si находится на большом рассто-

Таблица 5.5

Значения магнитных моментов атомов железа (для атома железа указан средний магнитный момент на атом железа), кремния и углерода в ОЦК-железе. Позиция атома кремния [0 0 0].

Суперячейка	Позиция углерода	M(Fe), μ_B	M(Si), μ_B	M(C), μ_B
Fe54	-	2,23	-	-
Fe53Si	-	2,21	-0,09	-
Fe54C	[0,5 0 0]	2,26	-	-0,09
Fe53SiC	[0,5 0 0]	2,24	-0,07	-0,07
Fe53SiC	[0,5 0,5 0]	2,23	-0,08	-0,07
Fe53SiC	[1 0,5 0]	2,23	-0,09	-0,09
Fe53SiC	[1 0,5 0,5]	2,23	-0,09	-0,09
Fe53SiC	[1 1 0,5]	2,23	-0,09	-0,09

янии от атома углерода, то у атомов железа в первой координационной сфере атома углерода наблюдаются магнитные моменты, такие же как и в системе Fe-C. Однако в случае, когда атомы Si и C сближаются, магнитные моменты на атомах железа, которые одновременно находятся в ближайшем соседстве с обоими уменьшаются значительно сильнее. Таким образом, отчетливо виден синергетический эффект совместного воздействия примесей кремния и углерода на магнитные моменты атомов железа. Можно предложить следующее объяснение этому эффекту. Атом углерода, как более электроотрицательный элемент, смещает к себе электронную плотность атомов Fe в ближайшем окружении. Если же один из ближайших атомов Fe заменяется на атом кремния, который обладает той же электроотрицательностью, что и атом железа, но меньшим количеством валентных электронов, то, возможно, углероду предпочтительнее перетянуть на себя большее количество электронной плотности у оставшихся атомов железа. По мере увеличения расстояния между атомами Si и C этот синергетический эффект исчезает и магнитные моменты атомов

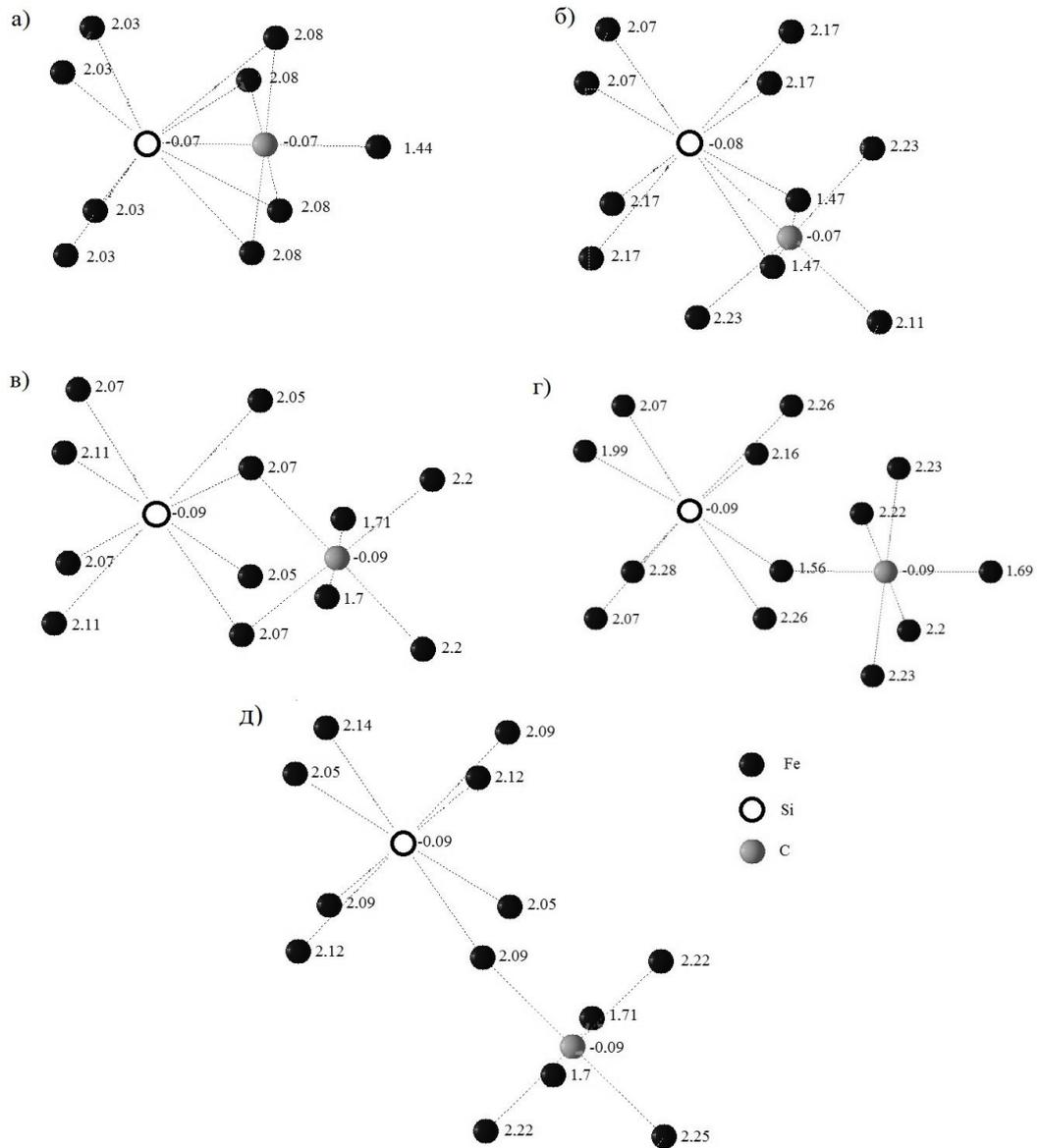


Рис. 5.9. На рисунке показаны магнитные моменты (в μ_B) на атомах кремния (светлые кружки), углерода (серые кружки) и ближайших к ним атомах железа (черные кружки): а)-д) расположение атомов углерода и кремния на пяти различных, возрастающих дистанциях.

железа становятся близкими к значениям в бинарных системах (Fe-C, Fe-Si).

Для определения энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе в присутствии кремния применялась формула:

$$E(C - C) = E(Fe_{53}SiC_2) - E(Fe_{53}SiC(1)) - E(Fe_{53}SiC(X)) + E(Fe_{53}Si) \quad (5.5)$$

где $E(Fe_{53}SiC_2)$ – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 53

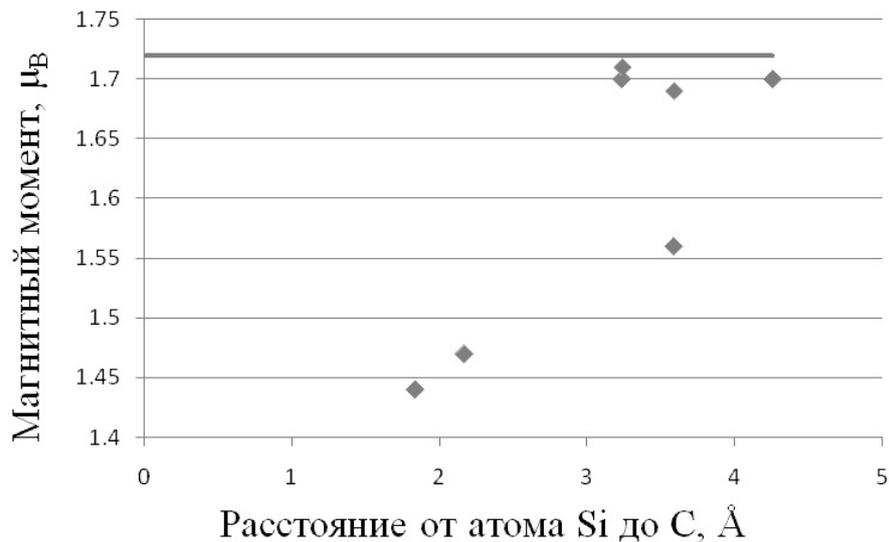


Рис. 5.10. Зависимость магнитных моментов атомов железа в первой координационной сфере атома углерода, от расстояния между кремнием и углеродом. Прямая линия показывает магнитные моменты атомов железа в системе без кремния. Квадраты показывают магнитные моменты атомов железа в системе при добавлении кремния.

атомов железа, одного атома кремния и двух атомов углерода, $E(Fe_{53}SiC(1))$ – энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 53 атомов железа, одного атома кремния и одного атома углерода находящегося в первой координационной сфере атома кремния, $E(Fe_{53}SiC(X))$ – X может принимать значения от одного до пяти в зависимости от расположения второго атома углерода относительно кремния. В данной формуле положительное значение энергии соответствует отталкиванию, а отрицательное притяжению.

На рис. 5.11 представлены возможные расположения атомов углерода и кремния. Мы ограничились 11 позицией, потому что дальше начинают действовать периодические граничные условия. Позиции взяты с картинки где не было атома кремния. Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе, в присутствии кремния и без него приведены в таблице 5.6.

Из таблицы 5.6 видно, что атом кремния сильно снижает взаимодействие атомов углерода в первой конфигурации, отталкивание уменьшилось на 0,81

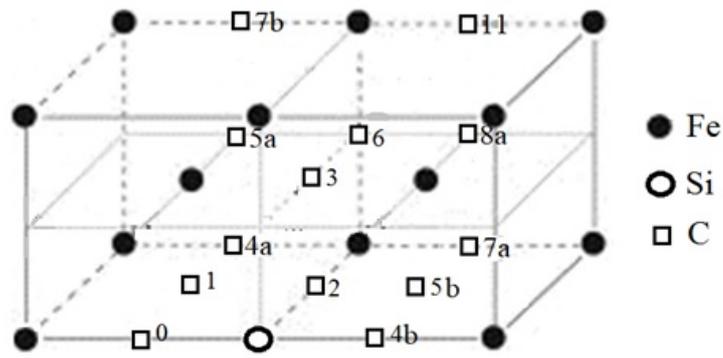


Рис. 5.11. Чёрные кружки атомы железа, белые кружки атомы кремния, белые квадраты возможные расположения атомов углерода. Цифрами обозначены координационные сферы атома кремния. Один атом углерод в позиции ноль зафиксирован. Отсчёт идёт от атома номер ноль.

Таблица 5.6

Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе, в присутствии кремния и без него, эВ.

Номер позиции	С кремнием	Без кремния
1	0,97	1,78
2	0,54	0,66
3	0,07	0,12
4a	-0,12	-0,13
5a	-0,14	-0,14
5b	-0,13	-0,14
6	-0,14	-0,1
7a	-0,05	-0,08
7b	-0,06	0
8a	0,01	0,03
11	-0,17	-0,19

эВ. Но также происходит изменение энергий во второй конфигурации, отталкивание уменьшилось на 0,12 эВ, и третьей, отталкивание уменьшилось на 0,05 эВ. Для позиции 7b произошёл обратный эффект появилось притяже-

ние между атомами углерода. Наиболее энергетически выгодной является 11 позиция также, как в случае отсутствия кремния. Энергию взаимодействия для позиции 4b мы не смогли вычислить ввиду ограничений программного пакета. В целом получено, что кремний влияет на взаимодействие атомов углерода, только если атомы углерода находятся в первой конфигурации. Природа воздействия кремния на взаимодействие углерод-углерод, как уже было показано выше, связана с изменением магнитных моментов на атомах сплава.

5.4. Выводы

Определены оптимальные значения основных параметров моделирования примесей кремния в ОЦК-железе, позволяющие рассчитывать энергетические характеристики системы с точностью не менее 0,01 эВ в программном пакете WIEN2k.

При растворении в пределах изученных концентраций кремний не изменяет параметр решётки и не влияет на решётку железа. Магнитный момент атомов железа в первом окружении с $2,23 \mu_B$, уменьшается до $2,045 \mu_B$. Растворение 1,85 ат. % кремния приводит к уменьшению среднего магнитного момента на атом железа на $0,02 \mu_B$ и объёмного модуля сжатия. Происходит небольшая гибридизация *p*-орбиталей кремния с *d*-орбиталями t_{2g} - типа атомов железа в первой координационной сфере.

С использованием найденных значений параметров моделирования проведено вычисление энергии растворения атома кремния в ферромагнитной фазе ОЦК-железа, которая составила -1,19 эВ, что находится в хорошем согласии с результатами эксперимента и других первопринципных расчетов.

Атомы кремния испытывают сильное отталкивание в первых двух координационных сферах, которое является спадающим. После третьей координа-

ционной сферы отталкивание атомов становится близким к нулю. Кремний увеличивает энтальпию растворения углерода в ОЦК-железе. Атомы углерода и кремния в первых двух координационных сферах имеют отталкивательное взаимодействие, причём во второй координационной сфере отталкивание сильнее, чем в первой. В третьей и последующих сферах наблюдается очень слабое взаимодействие, которое по мере увеличения расстояния между атомами стремится к нулю. При соседстве атомов кремния и углерода наблюдается синергетический эффект их воздействия на магнитные моменты окружающих атомов железа. Показано что магнитные моменты таких атомов понижаются до значения $1,45 \mu_B$.

Атом кремния сильно снижает взаимодействие атомов углерода в первой конфигурации, отталкивание уменьшилось на $0,81$ эВ. Но также происходит изменение энергий во второй конфигурации, отталкивание уменьшилось на $0,12$ эВ, и третьей, отталкивание уменьшилось на $0,05$ эВ. Для позиции 7b произошёл обратный эффект появилось притяжение между атомами углерода. Наиболее энергетически выгодной является 11 позиция также, как в случае отсутствия кремния. Энергию взаимодействия для позиции 4b мы не смогли вычислить ввиду ограничений программного пакета. В целом получено, что кремний влияет на взаимодействие атомов углерода, только если атомы углерода находятся в первой конфигурации. Природа воздействия кремния на взаимодействие углерод-углерод связана с изменением магнитных моментов на атомах сплава.

Заключение

Выполненная диссертационная работа посвящена систематическому изучению взаимодействия атомных пар углерод-углерод в феррите, мартенсите и аустените на атомном уровне методом первопринципного компьютерного моделирования.

Основные результаты работы:

1. Показано, что для точного расчета активности углерода в ОЦК-железе достаточно учета взаимодействия между атомами углерода в первых 4 координационных сферах (КС). Методами первопринципного моделирования указанные параметры взаимодействия в ОЦК-железе рассчитаны с высокой точностью. Получено, что учёт тетрагонального искажения существенно влияет на энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе. Результаты моделирования полностью подтверждают качественные выводы теории Зинера-Хачатуряна. Однако обнаружено, что химический вклад во взаимодействие атомов С сопоставим с деформационным.
2. Рассчитаны энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе для парамагнитного и антиферромагнитного состояний. Взаимодействие носит характер отталкивания, причём наиболее сильное отталкивание наблюдается между атомами углерода расположенными во второй координационной сфере. После третьей координационной сферы взаимодействие становится близким к нулю.
3. Показано, что одну и ту же кривую активности углерода в железе можно получить, используя различные потенциалы взаимодействия между атомами углерода.
4. Показано, что атомы кремния в ОЦК-железе испытывают сильное взаимное отталкивание в первых двух координационных сферах, которое

является спадающим. Далее третьей координационной сферы отталкивание атомов становится близким к нулю.

5. Показано, что атомы углерода и кремния на расстоянии двух координационных сфер имеют отталкивательное взаимодействие, причём во второй координационной сфере отталкивание сильнее чем в первой. В третьей и последующих сферах наблюдается очень слабое взаимодействие, которое по мере увеличения расстояния между атомами стремится к нулю.
6. Кремний существенно изменяет взаимодействие между атомами углерода, если они являются ближайшими соседями кремния. Природа воздействия кремния на взаимодействие углерод-углерод связана с изменением магнитных моментов на атомах сплава.

Таким образом, поставленная в начале исследования цель достигнута, а задачи решены.

Литература

- [1] Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. — М.: Металлургия, 1982. — Р. 632.
- [2] Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. — М.: Наука, 1977. — Р. 236.
- [3] Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in Steels. Transformations, Microstructure and Properties. Second Edition. / H.K.D.H. Bhadeshia. — 2001. — Р. 454.
- [4] Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник для вузов 6-е изд., перераб. и доп. / А.П. Гуляев. — М.: Металлургия, 1986. — Р. 544.
- [5] Basinski, Z.S. The Lattice Expansion of Iron / Z.S. Basinski, W. Hume-Rothery, A.L. Sutton // Proceedings of the Royal Society A. — 1955. — Vol. 229. — Pp. 459–467.
- [6] Kohlhaas, R. The temperature-dependance of the lattice parameters of iron, cobalt, and nickel in the high temperature range / R. Kohlhaas, P. Dunner, P.N. Schmitz // Zeitschrift fur Angewandte Physik. — 1967. — Vol. 23, no. 3. — Pp. 245–249.
- [7] Hummelshoj, T.S. Lattice expansion of carbon-stabilized expanded austenite / T.S. Hummelshoj, T.L. Christiansen, M.A.J. Somers // Scripta Materialia. — 2010. — Vol. 63, no. 7. — Pp. 761–763.
- [8] High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of γ -Fe / M. Acet, H. Zähres, E.F. Wassermann, W. Pepperhoff // Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, Iss. 9. — Pp. 6012–6017.

- [9] Ettwig, H.H. On Magnetism of γ -Fe-Ni-Mn Alloys / H.H. Ettwig, W. Peperhoff // *Physics Status Solidus*. — 1974. — Vol. 23, Iss.1. — Pp. 105–111.
- [10] Ehrhart, P. The lattice structure of antiferromagnetic γ -iron / P. Ehrhart, B. Schnfeld // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1980. — Vol. 22, no. 1. — Pp. 79–85.
- [11] The Role of the Nature of Magnetic Coupling on the Martensitic Transformation in Fe-Ni / M. Acet, E.F. Wassermann, K. Andersen et al. // *Journal de Physique*. — 1997. — Vol. 7. — Pp. 401–404.
- [12] Weiss, R.J. Components of the Thermodynamic Functions of Iron / R.J. Weiss, K.J. Tauer // *Physical Review*. — 1956. — Vol. 102, no. 6. — Pp. 1490–1495.
- [13] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. / C. Kittel. — New York, publishing house John Wiley & Sons, 1996.
- [14] The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C alloys as functions of carbon concentration and temperature / M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar et al. // *Scripta Metallurgica et Materialia*. — 1993. — Vol. 29, Iss. 8. — Pp. 1011–1016.
- [15] Solubility of carbon in ferrite / M. Shumilov, A. Kozak, L. Yakushechkina, K. Sokolov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 1973. — Vol. 47. — Pp. 2169–2178.
- [16] Dunn, W.W. The Thermodynamic Properties of Carbon in Body-Centered Cubic Iron / W.W. Dunn, R.B. Mclellan // *Metallurgical transactions*. — 1971. — Vol. 2. — Pp. 1079–1086.

- [17] Lobo, J.A. Thermodynamics and Solubility of Carbon in Ferrite and Ferritic Fe-Mo Alloys / J.A. Lobo, G.H. Geiger // Metallurgical Transactions A. — 1976. — Vol. 7A. — Pp. 1347–1357.
- [18] Schlirrmann, E. Carburisation equilibria of alpha-iron with methane-hydrogen mixtures in the 600-800 °C range and their / E. Schlirrmann, T. Schmidt, F. Tillmann // Giesserei-Forschung. — 1967. — Vol. 19, no. 1. — Pp. 35–41.
- [19] Chipman, J. Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System / J. Chipman // Metallurgical Transactions. — 1972. — Vol. 3. — Pp. 55–64.
- [20] Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. — М.: Металлургия, 1984. — Р. 208.
- [21] Shiflet, G.J. Further considerations on the thermodynamics of the proeutectoid ferrite reaction in Fe-C alloys / G.J. Shiflet, R. Bradley, H.I. Aaronson // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1984. — Vol. 15, Iss. 6. — Pp. 1287–1288.
- [22] Gustafson, P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system / P. Gustafson // Scandinavian Journal of Metallurgy. — 1985. — Vol. 14, Iss. 5. — Pp. 259–267.
- [23] Lobo, J.A. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite / J.A. Lobo, G.H. Geiger // Metallurgical Transactions A. — 1976. — Vol. 7, Issue 8. — Pp. 1359–1364.
- [24] Smith, R.P. Equilibrium of Iron-Carbon Alloys with Mixtures of $CO - CO_2$ and $CH_4 - H_2$ / R.P. Smith // Journal of the American Chemical Society. — 1946. — Vol. 68, no. 7. — Pp. 1163–1175.

- [25] Khachaturyan, A.G. Theory of structural transformations in solids / A.G. Khachaturyan. — Moscow, USSR, 1983. — P. 574.
- [26] Zener, C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms / C. Zener // Physical Review. — 1948. — Vol. 74, Iss. 6. — Pp. 639–647.
- [27] Шаталов, Г.А. К теории упорядочения атомов углерода в кристалле мартенсита / Г.А. Шаталов, А.Г. Хачатурян // Физика металлов и металловедение. — 1971. — Vol. 32, no. 1. — Pp. 5–13.
- [28] Надутов, В.М. Межатомное взаимодействие и распределение атомов внедрения в железо-азотистых и железо-углеродистых сплавах / В.М. Надутов. — Автореферат дис. д-ра физ.-мат. наук, 1996. — P. 55.
- [29] Гуревич, А. Физика твердого тела / А. Гуревич. — Санкт-Петербург: Невский Диалект, 2004. — P. 320.
- [30] Гинзбург, И. Введение в физику твердого тела. Часть 1 / И. Гинзбург. — Новосибирск, 2003. — P. 218.
- [31] Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. — Наука, 1974. — P. 384.
- [32] Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation / A. Udyansky, J. Pezold, V N. Bugaev et al. // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, Iss.22. — P. 224112.
- [33] Orientational ordering of interstitial atoms and martensite formation in dilute Fe-based solid solutions / A. Udyansky, J. Pezold, A. Dick, J. Neugebauer // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83. — P. 184112.
- [34] Fisher, J.C. Elastic interaction of interstitial atoms in body-centered cubic

- crystals / J.C. Fisher // *Acta Metallurgica*. — 1958. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 13–18.
- [35] Mou, Y. The carbon-carbon interaction energy in alpha Fe-C alloys / Y. Mou, H.I. Aaronson // *Acta Metallurgica*. — 1989. — Vol. 37, no. 3. — Pp. 757–765.
- [36] Cottrell, A.H. *Chemical Bonding in Transition Metal Carbides* / A.H. Cottrell. — Institute of Materials, London, 1995. — P. 97.
- [37] Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, Н.А. Томилин, Л.А. Шварцман. — М.: Металлургия, 1972. — P. 328.
- [38] Ban-ya, S. Thermodynamic of Austenitic Fe-C Alloys / S. Ban-ya, J.F. Elliott, Chipman J. // *Metallurgical Transactions*. — 1970. — Vol. 1. — Pp. 1313–1320.
- [39] *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys* / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins et al. — ASM, Metals Park, Ohio, 1973. — P. 1432.
- [40] Dunwald, H. Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff / H. Dunwald, C. Wagner // *Z. Anorg. Allgem Chem.* — 1931. — Vol. 199. — Pp. 321–346.
- [41] Темкин, М.И. Активность углерода в аустените / М.И. Темкин, Л.А. Шварцман // *Журнал физической химии*. — 1949. — no. 6. — Pp. 755–760.
- [42] Kaufman, L. *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes* / L. Kauf-

man, S.V. Radcliffe, M. Cohen. — AIME, New York: Inter-science Publishers, 1962. — P. 313.

- [43] McLellan, R.B. A quasi-chemical treatment of interstitial solid solutions: It application to carbon austenite / R.B. McLellan, W.W. Dunn // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1969. — Vol. 30, no. 11. — Pp. 2631–2637.
- [44] Кожеуров, В.А. К термодинамике растворов внедрения / В.А. Кожеуров // Известия ВУЗов. Черная металлургия. — 1965. — no. 2. — Pp. 10–16.
- [45] Alex, K. The application of kirkwood expansions to binary interstitial solutions / K. Alex, R.B. McLellan // Acta Metallurgica. — 1971. — Vol. 19, Iss. 5. — Pp. 439–443.
- [46] Alex, K. A statistical mechanical calculation of the thermodynamic properties of interstitial solid solutions involving second nearest neighbor interactions / K. Alex, R.B. Mclellan // Acta Metallurgica. — 1972. — Vol. 20, no. 1. — Pp. 11–18.
- [47] Alex, K. The effect of third nearest neighbor interactions on the thermodynamic properties of interstitial solid solutions / K. Alex, R.B. Mclellan // Acta Metallurgica. — 1973. — Vol. 21, no. 2. — Pp. 107–115.
- [48] Люпис. Химическая термодинамика материалов / Люпис. — М.: Металлургия, 1989. — P. 503.
- [49] Попов, В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей / В.В. Попов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2003. — P. 378.

- [50] Горбачёв, И.И. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях / И.И. Горбачёв, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // Физика металлов и металловедение. — 2016. — Vol. 117, no. 12. — Pp. 1277–1287.
- [51] Горбачёв, И.И. Термодинамические расчеты карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti / И.И. Горбачёв, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // Физика металлов и металловедение. — 2014. — Vol. 115, no. 1. — Pp. 74–81.
- [52] Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. — Киев: Наукова Думка, 1987. — P. 208.
- [53] Oda, K. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC gamma-iron / K. Oda, H Fujimura, H. Ino // Journal Physical: Condensed Matter. — 1994. — Vol. 6. — Pp. 679–692.
- [54] Blanter, M.S. Strain-induced interaction of dissolved atoms in γ -Fe / M.S. Blanter // Journal of Alloys and Compounds. — 1999. — Vol. 291. — Pp. 167–174.
- [55] Вернер, В.Д. О природе пика внутреннего трения в твердых растворах внедрения с ГЦК решеткой / В.Д. Вернер // Физика твёрдого тела. — 1965. — Vol. 8. — Pp. 2318–2321.
- [56] Sozinov, A.L. C-C interaction in iron-base austenite and interpretation of mossbauer spectra / A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, V.G. Gavriljuk // Acta materrelia. — 1997. — Vol. 45, no. 1. — Pp. 225–232.
- [57] Большов, Л.А. Статистические расчёты термодинамических параметров растворов углерода в гамма-железе / Л.А. Большов,

- В.Н. Суслов // Журнал Физической Химии. — 2004. — Vol. 78, no. 3. — Pp. 424–427.
- [58] Большов, Л.А. Изучение ближнего порядка в аустените системы Fe-C методами статистической теории и Монте-Карло / Л.А. Большов, В.Н. Суслов // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Vol. 98, no. 6. — Pp. 3–7.
- [59] Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, Гешперт-Майер М. — М.: Мир, 1980. — P. 546.
- [60] Dunn, W.W. The application of a quasichemical solid solution model to carbon austenite / W.W. Dunn, R.B. McLellan // Metallurgical and Materials Transactions B. — 1970. — Vol. 1, no. 5. — Pp. 1263–1265. <https://doi.org/10.1007/BF02900241>.
- [61] Interactions between carbon solutes and dislocations in bcc iron / Y. Hanlumuang, P.A. Gordon, T. Neeraj, D.C. Chrzan // Acta Materialia. — 2010. — Vol. 58, no. 16. — Pp. 5481–5490.
- [62] First-principles Calculation of Effects of Carbon on Tetragonality and Magnetic Moment in Fe-C System / H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno et al. // ISIJ International. — 2015. — Vol. 55, no. 11. — Pp. 2483–2491.
- [63] Domain, C. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Physical Review B. — 2004. — Vol. 69. — P. 144112.
- [64] You, Y. Interactions of carbon–nitrogen and carbon–nitrogen–vacancy in α -Fe from first-principles calculations / Y. You, M.F. Yan, M.F. Chen // Computational Materials Science. — 2013. — Vol. 67. — Pp. 222–228.

- [65] Ruban, A.V. Self-trapping of carbon atoms in α -Fe during the martensitic transformation: A qualitative picture from ab initio calculations / A.V. Ruban // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90. — P. 144106.
- [66] Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in α -Fe: From electronic structure to thermodynamic / C. Barouh, T. Schuler, C. Fu, M. Nastar // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90. — P. 054112.
- [67] Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». — 2010. — Vol. 2, no. 9. — Pp. 97–101.
- [68] Stojic, N.L. Phase stability of Fe and Mn within density-functional theory plus on-site Coulomb interaction approaches / N.L Stojic, N.L Binggeli // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2008. — Vol. 320. — Pp. 100–106.
- [69] Guo, G.Y. Gradient-Corrected Density Functional Calculation of Elastic Constants of Fe, Co and Ni in bcc, fcc and hcp Structures / G.Y. Guo, H.H. Wang // Chinese Journal of Physics. — 2000. — Vol. 38, no. 5. — Pp. 949–961.
- [70] Iglesias, R. Ab initio studies on the magnetic phase stability of iron / R. Iglesias, S.L. Palacios // Acta Materialia. — 2007. — Vol. 55. — Pp. 5123–5127.
- [71] Herper, H.C. Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron / H.C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 6. — Pp. 3839–3848.
- [72] Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C /

- C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteux et al. // Computational Materials Science. — 2007. — Vol. 40, Iss.1. — Pp. 119–129.
- [73] Jiang, D.E. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Physical Review B. — 2003. — Vol. 67. — P. 214103.
- [74] First-principles study of helium, carbon, and nitrogen in austenite, dilute austenitic iron alloys, and nickel / D.J. Hepburn, D. Ferguson, S. Gardner, G.J. Ackland // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88. — P. 024115.
- [75] Johnson, R.A. Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium / R.A. Johnson, G.J. Dienes, A.C. Damask // Acta Metallurgica. — 1964. — Vol. 12, no. 11. — Pp. 1215–1224.
- [76] Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path / S.V. Okatov, A.R. Kuznetsov, Yu.N. Gornostyrev et al. // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, no. 9. — P. 094111.
- [77] A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals / B.L. Gyorffy, A.J. Pindor, J. Staunton et al. // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1985. — Vol. 15, no. 6. — P. 1337.
- [78] Marsman, M. Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of γ -iron / M. Marsman, J. Hafner // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66, no. 22. — P. 224409.
- [79] Vočadlo, L. An ab initio study of nickel substitution into iron / L. Vočadlo, D.P. Dobson, I.G. Wood // Earth and Planetary Science Letters. — 2006. — Vol. 248, no. 1. — Pp. 147–152.

- [80] First-principles study of Mn, Al and C distribution and their effect on stacking fault energies in fcc Fe / N.I. Medvedeva, M.S. Park, D.C.V. Aken, J.E. Medvedeva // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 582. — Pp. 475–482.
- [81] Steinle-Neumann, G. First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure / G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 2. — Pp. 791–799.
- [82] Wang, J.T. Finite-temperature magnetism of tetragonal iron / J.T. Wang, D.S. Wang, Y. Kawazoe // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88. — P. 132513.
- [83] Medvedeva, N.I. Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese / N.I. Medvedeva, D.V. Aken, J.E. Medvedeva // Journal Physical: Condensed Matter. — 2010. — Vol. 22, no. 31. — P. 316002.
- [84] Lee, D. Correlation between structures and magnetism in iron: Ferromagnetism and antiferromagnetism / D. Lee, S. Hong // Journal of Magnetism. — 2007. — Vol. 12, no. 2. — Pp. 68–71.
- [85] Kong, L.T. Distinct magnetic states of metastable fcc structured Fe and Fe-Cu alloys studied by ab initio calculations / L.T. Kong, B.X. Liu // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — Vol. 414. — Pp. 36–41.
- [86] Cohen, R.E. Non-collinear magnetism in iron at high pressures / R.E. Cohen, S. Mukherjee // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2004. — Vol. 143-144. — Pp. 445–453.
- [87] Останин, С.А. Расчёт из первых принципов фононных частот в γ -Fe / С.А. Останин, Е.И. Саламатов, В.И. Кормилец // Физика твёрдого тела. — 1997. — Vol. 39, no. 1. — Pp. 171–175.

- [88] Slane, J.A. Experimental and theoretical evidence for carbon-vacancy binding in austenite / J.A. Slane, C. Wolverton, R. Gibala // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2004. — Vol. 35, Iss. 8. — Pp. 2239–2245.
- [89] Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in γ -Iron / D.W. Boukhvalov, Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99, Iss. 4. — P. 247205.
- [90] Alling, B. Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of CrN / B. Alling, T. Marten, I.A. Abrikosov // Physical Review B. — 2010. — Vol. 82. — P. 184430.
- [91] Qiu, S.L. Tetragonal equilibrium states of Mn and Fe / S.L. Qiu, P.M. Marcus, H. Ma // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 87, no. 9. — Pp. 5932–5934.
- [92] Marcus, P.M. Tetragonal equilibrium states of iron / P.M. Marcus, V.L. Moruzzi, S.L. Qiu // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 1. — Pp. 369–372.
- [93] Timoshevskii, A.N. Ab-initio modeling of the short range order in Fe-N and Fe-C austenitic alloys / A.N. Timoshevskii, S.O. Yablonovskii // Functional materials. — 2011. — Vol. 18, no. 4. — Pp. 517–522.
- [94] Медведева, Н.И. Распределение примесей Mn, Al, Si, C в аустените и их влияние на энергию дефектов упаковки / Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. — 2012. — no. 10. — Pp. 24–28.
- [95] Пономарёва, А.В. Энергия взаимодействия примесей углерода в парамагнитном γ -железе / А.В. Пономарёва, Ю.Н. Горностырёв,

- И.А. Абрикосов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2015. — Vol. 147, no. 4. — Pp. 827–836.
- [96] WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen et al. — 2001. — P. 190.
- [97] Cottenier, S. Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction / S. Cottenier. — Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2004. — P. 65.
- [98] Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — Pp. 3865–3868.
- [99] Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, no. 3. — Pp. 1758–1775.
- [100] Hammer, B. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals / B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, no. 11. — Pp. 7413–7421.
- [101] Koelling, D.D. A technique for relativistic spin-polarised calculations / D.D. Koelling, B.N. Harmon // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1977. — Vol. 10, no. 16. — Pp. 3107–3114.
- [102] Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // Computer Physics Communications. — 2002. — Vol. 147. — Pp. 71–76.

- [103] Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Physical Review B. — 1976. — Vol. 13, no. 12. — Pp. 5188–5192.
- [104] Мирзоев, А.А. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчёта от количества k -точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Физика. Химия. — 2005. — no. 6. — Pp. 103–105.
- [105] Murch, G.E. Computer simulation of the carbon activity in austenite / G.E. Murch, R.J. Thorn // Acta Metallurgica. — 1979. — Vol. 27, Iss. 2. — Pp. 201–204.
- [106] Gustafson, P. A thermodynamic evaluation of the C-Fe-W system / P. Gustafson // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1987. — Vol. 18, Iss. 2. — Pp. 175–188.
- [107] Widom, B. Some Topics in the Theory of Fluids / B. Widom // The Journal of Chemical Physics. — 1963. — Vol. 39, no. 11. — Pp. 2808–2812.
- [108] Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth et al. // The Journal of Chemical Physics. — 1953. — Vol. 21, no. 6. — Pp. 1087–1092.
- [109] Gallagher, P.T. Carbon activity in austenite by monte carlo computations / P.T. Gallagher, J.A. Lambert, W.A. Oates // Trans. TMS-AIME. — 1969. — Vol. 245. — Pp. 887–889.
- [110] Ракитин М.С. and Мирзоев, А.А. Изменение электронной структуры α -железа, содержащего внедренные атомы водорода / А.А. Ракитин, М.С. and Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник Южно-Уральского

государственного университета. Серия: Metallургия. — 2010. —
но. 13. — Pp. 67–71.

- [111] An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties revised edition WIEN2k 11.1 (Release 5.4.2011) / P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen et al. — Vienna, Austria, 2011. http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf.
- [112] Marks, L.D. Fixed-Point Optimization of Atoms and Density in DFT / L.D. Marks // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2013. — Vol. 9, no. 6. — Pp. 2786–2800.
- [113] Kostenetskiy, P.S. SUSU Supercomputer Resources / P.S. Kostenetskiy, A.Y. Safonov // Proceedings of the 10th Annual International Scientific Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016). — Vol. 1576. — 2017. — March. — Pp. 561–573.
- [114] Ludsteck, V.A. Bestimmung der Änderung der Gitterkonstanten und des Anisotropen Debye-Waller-Faktors von Graphit mittels Neutronenbeugung im Temperaturbereich von 25 °C bis 1850 °C / V.A. Ludsteck // Acta Cryst. — 1972. — Vol. 28. — Pp. 59–65.
- [115] Timoshevskii, A.N. The influence of carbon and nitrogen on the electronic structure and hyperfine interactions in face-centred-cubic iron-based alloys / A.N. Timoshevskii, V.A. Timoshevskii, B.Z. Yanchitsk // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2001. — Vol. 13. — Pp. 1051–1061.
- [116] Ponomareva, A.V. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe / A.V. Ponomareva, Yu.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90. — P. 014439.

- [117] Деянов, Р.З. ODSS(Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binar
Программа расчета неупорядоченных сверхячеек для моделирования
твердых растворов замещения / Р.З. Деянов, Н.Н. Еремин,
В.С. Урусов. — Москва, 2006–2007. — P. 48.
- [118] Special quasirandom structures / A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira,
J.E. Bernard // Physical Review Letters. — 1990. — Vol. 65, no. 3. —
Pp. 353–356.
- [119] Tokunaga, T. Thermodynamic evaluation of the phase equilibria and glass-
forming ability of the *Fe – Si – B* system / T. Tokunaga, H. Ohtani,
M. Hasebe // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochem-
istry. — 2004. — Vol. 28. — Pp. 354–362.
- [120] Fujii, S. Electronic and Magnetic Properties of Thin (111) Films of *Fe₂CrSi* /
S. Fujii, S. Ishida, S. Asano // Journal of the Physical Society of Japan. —
2012. — Vol. 81. — P. 094702.
- [121] High-pressure experimental and computational XANES studies of
(*Mg, Fe*)(*Si, Al*)O₃ perovskite and (*Mg, Fe*)O ferropericlae as in the Earth's
lower mantle / O. Narygina, M. Mattesini, I. Kantor et al. // Physical Re-
view B. — 2009. — Vol. 79. — P. 174115.
- [122] Kervan, N. Half-metallic properties of *Ti₂FeSi* full-Heusler compound /
N. Kervan, S. Kervan // Journal of Physics and Chemistry of Solids. —
2011. — Vol. 72. — Pp. 1358–1361.
- [123] Pan, Z.J. First-principles study of electronic and geometrical structures of
semiconducting β – *FeSi₂* with doping / Z.J. Pan, L.T. Zhang, J.S. Wu //
Materials Science and Engineering B. — 2006. — Vol. 131. — Pp. 121–126.

- [124] Okada, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K / Y. Okada, Y. Tokumaru // Journal of Applied Physics. — 1984. — Vol. 56. — Pp. 314–320.
- [125] Vincent, E. Ab initio calculations of vacancy interactions with solute atoms in bcc Fe / E. Vincent, C.S. Vecquart, C. Domain // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2005. — Vol. 228. — Pp. 137–141.
- [126] Петрик, М.В. Влияние магнетизма на энергию растворения 3p(Al, Si) и 4p(Ga, Ge) элементов в железе / М.В. Петрик, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырёв // Физика металлов и металловедение. — 2013. — Vol. 114, no. 11. — Pp. 963–970.
- [127] Ридный, Я.М. Определение оптимальных параметров моделирования для максимально точных расчётов энергий в ОЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. — 2016. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 63–69.
- [128] The role of silicon, vacancies, and strain in carbon distribution in low temperature bainite / S. Sampath, R. Rementeria, X. Huang et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — Vol. 673. — Pp. 289–294.
- [129] Interaction of minor alloying elements of high-Cr ferritic steels with lattice defects: An ab initio study / A. Bakaev, D. Terentyev, G. Bonny et al. // Journal of Nuclear Materials. — 2014. — Vol. 444, Iss. 1–3. — Pp. 237–246.
- [130] Diffusion of carbon in bcc Fe in the presence of Si / D. Simonovic, C.K. Ande, A.I. Duff et al. // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81. — P. 054116.