

УДК 669.112.227.1:538.915

## РАСЧЁТ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев*

В программном пакете WIEN2k проведён расчёт энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе. Для проверки достоверности полученных значений энергий проведён расчёт методом Монте-Карло активности углерода. Показано хорошее качественное согласие полученной кривой активности с экспериментальными данными.

Ключевые слова: первопринципное моделирование, железо, примеси углерода, Монте-Карло, WIEN2k.

Углеродистая сталь – это наиболее распространённый материал, используемый в настоящее время. Углерод, растворённый в стали, повышает её прочность в несколько раз. Для построения последовательной теории, описывающей термодинамику твёрдых растворов Fe-C, необходимы энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе.

Прямых экспериментальных методов измерения энергий взаимодействия между атомами нет. Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе были получены в работах [1–11]. Авторы работ [6–11] использовали термодинамическую теорию, для получения энергий взаимодействия между атомами углерода. Проблема заключается в том, что разные термодинамические теории дают абсолютно разные результаты, в которых может отсутствовать даже качественное согласие.

Более точным методом является Монте-Карло [1–5] моделирование. В работах [1–5] при моделировании производилась подгонка к данным мёссбауэровских спектров, что приводило к сильно различающимся результатам. Единственный вывод, который можно сделать из этих результатов: энергия отталкивания атомов углерода во второй координационной сфере вдвое больше, чем в первой. В работах [1, 2] энергии взаимодействия дополнительно подгонялись при помощи метода Монте-Карло под экспериментальную кривую температурной зависимости активности углерода в гамма-железе от концентрации углерода. Расчёт активности проводился по формуле 1:

$$a_c = a_{conf} \exp(\Delta G/kT), \quad (1)$$

где  $a_c$  – активность углерода в ГЦК-железе,  $a_{conf}$  – конфигурационная часть активности и  $\exp(\Delta G/kT)$  – некофигурационная часть. Данные для некофигурационной части были получены в работах [1, 2]. В них получились различия, порядка 10–20 % в зависимости от того по какой формуле вы-

числялась активность. Нами были взяты данные из работы [1], потому что в них при вычислении экспоненты напрямую использовались экспериментальные данные об активности [12].

В данной работе расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом LAPW, с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k [13]. В нашей модели с помощью программы BINAR [14] были получены 16 различных неэквивалентных магнитных конфигураций (рис. 1), из которых были выбраны 5 наиболее низколежащих по энергии. Потом с помощью усреднения по статистическому ансамблю вычислялись энергетические параметры. Более подробно параметры, методика и модель парамагнитного состояния обсуждены в нашей предыдущей работе [15].

Для нахождения энергии взаимодействия между атомами углерода из энергии системы с двумя атомами углерода вычитается энергия двух суперячеек, содержащих одиночные атомы углерода, и суммируется с энергией беспримесной суперячейки ГЦК железа:

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

где  $E(Fe_{32}C_2)$  энергия релаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и двух атомов углерода, находящихся в октапорах. Однако из-за периодических граничных условий энергию взаимодействия во второй и третьей координационных сферах необходимо разделить пополам из-за периодических граничных условий (рис. 2). Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе представлены в таблице.

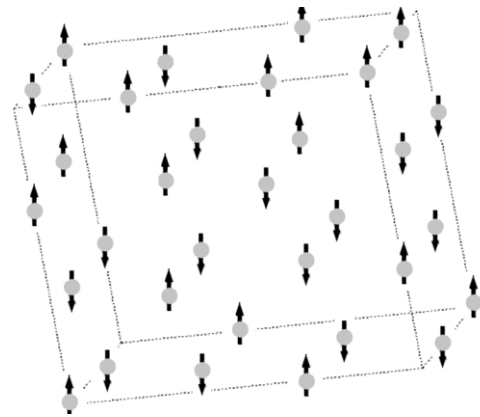


Рис. 1. Магнитная конфигурация суперячейки из 32 атомов железа, использованная для моделирования парамагнитного состояния в ГЦК-железе, обладающая наименьшей энергией. Стрелочками показаны спины атомов железа

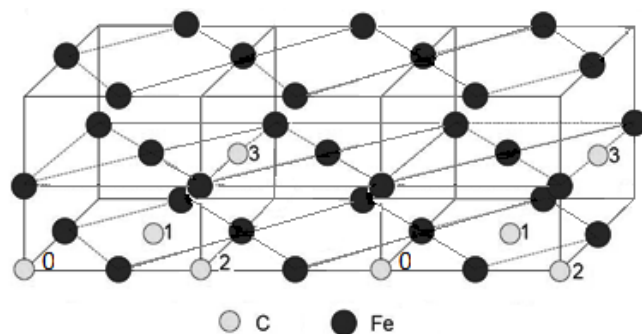


Рис. 2. Расположения атомов углерода в суперячейке из 32 атомов железа, с учётом периодических граничных условий. Новая суперячейка начинается от второго атома номер ноль. Атомы железа обозначены чёрным цветом, а углерода – светлым

Таблица

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе

| Номер коор. сферы | Данная работа |
|-------------------|---------------|
| 1                 | 0,06          |
| 2                 | 0,1           |
| 3                 | 0,005         |

Как видно из таблицы, наблюдается качественное согласие с результатами Монте-Карло моделирования, основанного на данных мёссбауэровских спектров. Отталкивание во второй координационной сфере вдвое больше чем в первой. Чтобы подтвердить работоспособность нашей модели и точность рассчитанных энергий взаимодействия в данной работе сопоставляется кривая активности, полученная, используя энергии взаимодействия, из нашей работы, с экспериментальными данными по активности атомов углерода в ГЦК-железе.

Для расчёта активности нами была написана программа на программном языке Fortran. Использовалась система  $12 \times 12 \times 12$  элементарных ячеек ГЦК решётки железа [1]. Расчёты проводились при температуре  $T=1423$  К и концентрации углерода 6 ат. %. Если взять малое количество шагов в методе Монте-Карло, возможны флуктуации, которые исчезают при использовании большого числа шагов. Для оптимизации компьютерных вычислений, была проведена оптимизация числа шагов Монте-Карло, по конфигурационной активности (рис. 4) с энергиями взаимодействия полученными в работе [2] ( $E_1 = 0,036$  эВ;  $E_2 = 0,075$  эВ).

Из рис. 3 видно, что при использовании 3000 шагов Монте-Карло значение конфигурационной активности перестаёт меняться. Однако дополнительные оптимизации показали, что это значение не для всех расчётов одинаковое, поэтому чтобы избежать возможных просчётов, число шагов было увеличено до 5000.

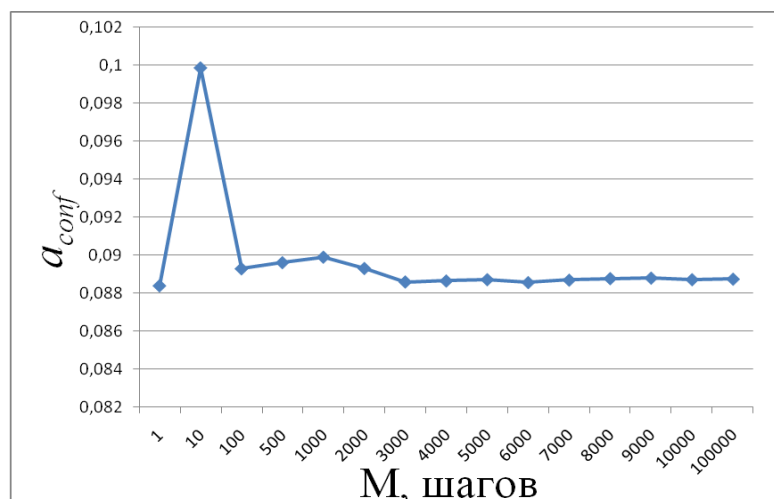


Рис. 3. Зависимость конфигурационной активности углерода в ГЦК-железе от числа шагов Монте-Карло (при  $T=1423$  К)

Написанная программа была протестирована, путем воспроизведения данных статьи [2] ( $E_1 = 0,036$  эВ;  $E_2 = 0,075$  эВ). На рис. 4 представлено сравнение активности полученной из эксперимента и активности полученной из данных работы [2]. Как мы видим, прямые полностью совпадают. Это говорит о работоспособности используемой нами программы.

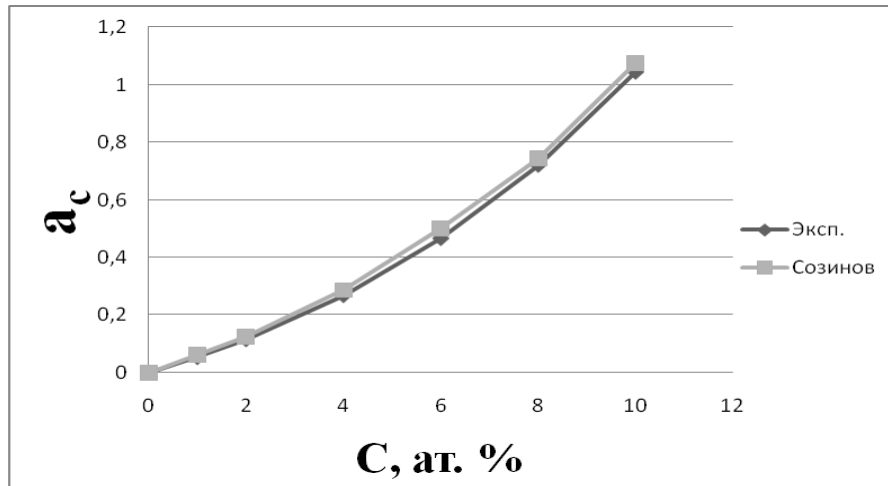


Рис. 4. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации углерода (при  $T=1423$  К)

Сравнение активности полученной из наших данных с экспериментальными представлены на рис. 5. Нами проведены расчёты при  $T=1173, 1273, 1373, 1423, 1573$  К, но представлены графики только при двух температурах. Решено было ограничиться только двумя графиками, потому что в них не было никаких качественных отличий.

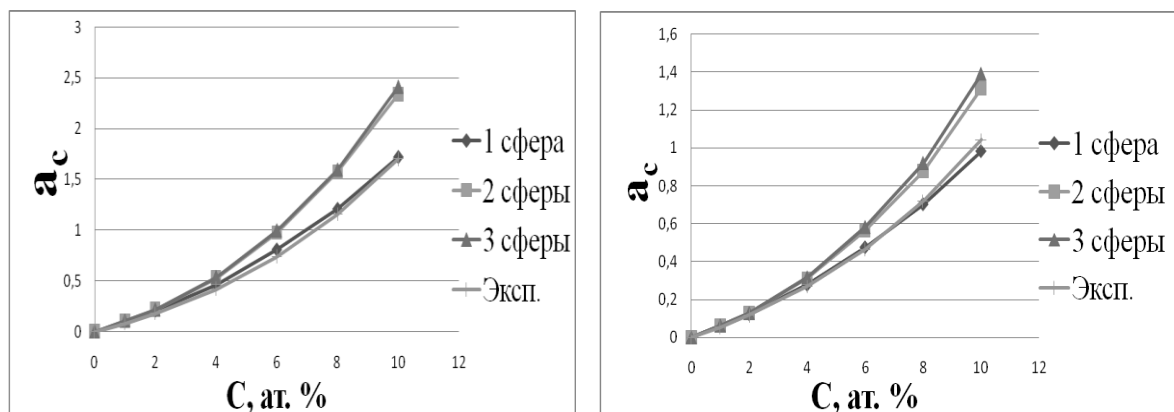


Рис. 5. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации. Слева при  $T=1273$  К, справа при  $T=1423$  К. Кривые даны для разного количества учитываемых координационных сфер

Из рис. 5 видно, что наилучшее согласие наблюдается, когда в расчётах использовалась только энергия взаимодействия атомов углерода в первой координационной сфере. Это открывает нам возможность использования таких расчётов, для быстрых упрощенных расчётов, когда скорость расчётов важнее точности.

Когда кривые активности получались при использовании большего количества координационных сфер, согласие немного ухудшалось, но с качественной точки зрения оно сохранилось. Это говорит о достоверности энергий взаимодействия между атомами углерода в парамагнитном ГЦК-железе, полученных в нашей работе.

Кривые активности, полученные при использовании энергий взаимодействия двух и трёх координационных сфер между атомами углерода, практически не отличаются. Это говорит о том, что использование данных взаимодействия в третьей координационной сферы не влияет существенно на результаты расчета. Это объясняется очень низким значением энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе  $E_3=0,005$  эВ.

**Заключение.** Для проверки достоверности полученных значений энергий взаимодействия между атомами углерода в парамагнитном ГЦК-железе, проведён расчёт методом Монте-Карло активности углерода. Показано хорошее качественное согласие полученной кривой активности с экспериментальными данными, что говорит о работоспособности нашей модели.

Учёт третьей координационной сферы между атомам углерода в ГЦК-железе практически не повлиял на получаемую активность углерода.

Установлено, что совпадение экспериментальной кривой активности с результатами расчета, полученными с использованием только взаимодействий в первой сфере (которое, вероятно, случайное), открывает возможность использования её для упрощенных расчётов активности.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда проект № 16-19-10252.*

#### Библиографический список

1. Blanter, M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite / M.S. Blanter // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 291. – Pp. 167–174.
2. 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 marerelia. – 1997. – Vol. 45, no. 1. – Pp. 225–232.
3. 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 of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6, no. 3. – Pp. 679–692.

4. Надутов, В.М. Межатомное взаимодействие и распределение атомов внедрения в железо-азотистых и железо-углеродистых сплавах: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.М. Надутов. – Киев: ИМФ НАН Украины им. Г.В. Курдюмова, 1996. – 55 с.
5. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова Думка, 1987. – С. 208.
6. Shiflet, G.J. Further considerations on the thermodynamics of the proeutectoid ferrite reaction in Fe-C alloys / G.J. Shiflet, J.R. Bradley, H.I. Aaronson // Metallurgical Transactions A. – 1984. – Vol. 15. – Pp. 1287–1288.
7. Mclellan, R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions / R.B. Mclellan // Acta Metallurgica. – 1987. – Vol. 35, № 8. – Pp. 2151–2156.
8. Dunn, W.W. The Application of Quassi-chemical Solid Solution Model to Carbon Austenite / W.W. Dunn, R.B. McLellan // Metall Trans. – 1970. – Vol. 1, № 5. – Pp. 1263–1265.
9. Кожеуров, В.А. К термодинамике растворов внедрения / В.А. Кожеуров // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1965. – № 2. – С. 10–16.
10. Mou, Y. The carbon-carbon interaction energy in alpha Fe-C alloys / Y. Mou, H.I. Aaronson // Acta Metallurgica. – 1989. – Vol. 37. – Issue 3. – Pp. 757–765.
11. Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, Н.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
12. Ban-ya, S. Thermodynamic of Austenitic Fe-C Alloys / S. Ban-ya, J.F. Elliott, J. Chipman // Metallurgical Transactions. – 1970. – Vol. 1. – Pp. 1313–1320.
13. 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.
14. 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. – М. (2006–2007).
15. Ридный, Я.М. Ab-initio моделирование энергии растворения атома углерода в парамагнитном ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 86–91.

[К содержанию](#)