УДК 669.112.227.1:538.915

АКТИВНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТИ УГЛЕРОДА В ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев

В настоящей работе для сопоставления энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе и оценки их достоверности проведен расчет растворимости и активности углерода в ГЦК-железе на основе статистико-термодинамической теории малоконцентрированных растворов, предложенной Л.А. Большовым. Показано, что набор параметров взаимодействия, предложенный авторами, обеспечивает лучшее согласие рассчитанных кривых растворимости и активности углерода в ГЦК-железе с экспериментальными данными.

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

1. Введение

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 °С низкотемпературное α-железо с ОЦК решеткой превращается в γ-железо с ГЦК решеткой.

Обычно используются стали на основе низкотемпературной ОЦК-фазы железа. Морфология ее микроструктуры, имеет решающее значение для всех практических применений и образуется в процессе закалки в области высоких температур, где железо существует в ГЦК-фазе. Вопрос о взаимодействии между атомами углерода в аустените играет очень важную роль для физического металловедения. Во-первых, в условиях быстрого охлаждения аустенита, когда диффузия углерода подавлена, происходит бездиффузионное мартенситное превращение [2], при котором все атомы углерода принудительно переходят в решетку мартенсита, наследуя распределение материнской фазы. Во-вторых, растворимость углерода в цементите очень низка [2], что затрудняет экспериментальное изучение взаимодействия между атомами С в ОЦК-решетке. Растворимость же углерода в ГЦК решетке аустенита значительно выше, что позволило достаточно надежно изучить концентрационные зависимости ряда термодинамических характеристик.

К сожалению, энергии взаимодействия атомов растворенного вещества не могут быть непосредственно измерены в эксперименте. Поэтому они могут быть оценены с помощью термодинамических моделей [3–5] на основе фазовых диаграмм или данных о параметрах ближнего порядка [6–8]. Но данные этих работ имеют очень большое различие, поэтому в последнее годы все большее внимание уделяется методам первопринципного компьютерного моделирования, главным достоинством которых является отсутствие каких-либо входных данных, влияющих на достоверность результатов. А.В. Пономарёвой [9] и нами [10] уже были вычислены энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе (табл. 1).

Таблица 1

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, эВ

Номер коор. сферы			Статья
0,18	0,17	-0,004	А.В. Пономарёва [9]
0,06	0,1	0,005	Данная работа

Из табл. 1 видно, что имеются определённые сходства и различия в полученных данных. Основное различие между параметризацией, полученной нами и данными А.В. Пономарёвой [9] заключается в том, что отталкивание между атомами углерода в ГЦК-железе во второй координационной сфере в два раза сильнее, чем в первой, тогда как у Пономарёвой этого не наблюдается. Методом Монте-Карло в работе [10] уже было показано, что использование найденных нами параметров взаимодействия, приводит к лучшему воспроизведению экспериментальных данных, чем по сравнению с данными Пономарёвой. Чтобы уточнить данный вывод, было решено провести дальнейшее сравнение двух указанных параметризаций, используя теорию малоконцентрированных расплавов, развитую Л.А. Большовым [11, 12].

2. Методика расчёта активности и растворимости углерода в ГЦК-железе

Для моделирования активности углерода в ГЦК-железе мы использовали модель парного взаимодействия между атомами углерода в аустените подробно разобранную Л.А. Большовым [11, 12]. Взаимодействие между атомами углерода ограничивается двумя координационными сферами. Предполагается, что потенциал взаимодействия не зависит от температуры. В рамках сформулированной выше модели с помощью статистической теории малоконцентрированных сплавов нами рассчитаны значения термодинамических параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков для растворов углерода в гамма-железе при температурах 1011, 1100, 1200, 1300, 1426 К. Полученные значения термодинамических параметров использованы для расчёта растворимости углерода в гамма-железе в равновесии с графитом при указанных температурах, начиная с температуры эвтектоида (феррит-аустенит-графит) 1011 К и заканчивая температурой эвтектики 1426 К. Расчётные значения растворимости углерода сопоставлены с положением точек на линии равновесия аустенита с графитом диаграммы состояния железо-углерод.

Рассмотрим раствор углерода в железе. Пусть с-концентрация углерода выраженная в мольных долях, γ_c – коэффициент активности углерода в растворе, соответствующий этому способу выражения концентрации. В качестве стандартного состояния выберем графит. Запишем основное разложение термодинамики малоконцентрированных бинарных сплавов [11] применительно к рассматриваемым растворам:

$$\ln\gamma_c = \ln\gamma_c^0 + \varepsilon_c^c c + \rho_c^c c^2 + \xi_c^c c^3, \qquad (1)$$

где γ_c^0 – значение коэффициента активности углерода в бесконечно разбавленном растворе; ε_c^c, ρ_c^c, ξ_c^c – термодинамические параметры взаимодействия первого второго и третьего порядков соответственно. Из этого уравнения была получена активность углерода в ГЦК-железе.

Термодинамическая активность углерода в растворе a_C определяется равенством: $a_C=\gamma_c c$. Пусть L – растворимость углерода в гамма-железе в равновесии с графитом, выраженная в мольных долях. При $c=L$, очевидно, $a_C=1$. Отсюда следует, что растворимость углерода в ГЦК-железе может быть найдена как решение уравнения:

$$\gamma_c(L)L = 1.$$

Под малоконцентрированными растворами углерода в гамма-железе понимают растворы для которых сходится разложение (1). Допустим, что при $c=L$ раствор углерода в гамма-железе является малоконцентрированным. Тогда в приближении третьей степени по концентрации имеем уравнение для расчёта растворимости углерода в гамма-железе [12]:

$$\varepsilon_c^c L + \rho_c^c L^2 + \xi_c^c L^3 + \ln\gamma_c^0 + \ln L = 0. \qquad (2)$$

Пусть E_i – потенциал взаимодействия между атомами углерода, находящимися в октаэдрических междоузлиях гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки аустенита. Эти междоузлия сами образуют пространственную ГЦК-решётку. Пусть i – номер координационной сферы в этой решётке. Введём величины:

$$\varepsilon_i = 1 - \exp(-E_i / k_B T),$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для рассматриваемой модели парного взаимодействия между атомами углерода в аустените в двух ближайших координационных сферах (i=1,2), потенциал которого не зависит от температуры, статистическая теория малоконцентрированных сплавов приводит к формулам [12]:

$$\varepsilon_c^c = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2,$$

$$\rho_c^c = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2 + 18\varepsilon_1^2 + 9\varepsilon_2^2 + 24\varepsilon_1^3 + 36\varepsilon_1^2\varepsilon_2.$$

В работе [11] показано, что ξ_c^c – поправка третьего порядка является незначительной, ей можно пренебречь.

Начальное значение коэффициента активности углерода находили по эмпирической формуле:

$$\ln \gamma_c^0 = 5300 / T - 2{,}1.$$

Таким образом, решая численно уравнения (1) и (2) были получены активность и растворимость углерода в ГЦК-железе.

3. Результаты

Для нахождения энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе использовалась формула:

$\Delta E = E(Fe_{32}C_2) - 2 * E(Fe_{32}C) + E(Fe_{32})$ где $E(Fe_{32}C_2)$ энергия отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и двух атомов углерода, находящихся в октапорах, E(Fe32C) – энергия суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и одного атома углерода, E(Fe32) – энергия суперячейки состоящей из 32 атомов железа. Первый атом помещался в октапору, находящуюся в начале координат (позиция 0 на рис. 1), а второй атом последовательно помещался в первую, вторую и третью координационную сферу относительно первого (позиции 1, 2, 3 на рис. 1). 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. 3), 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 работе [10] был приведён подробный обзор энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе. Существует очень много работ, в которых они были получены, но наиболее достоверные данные, как показано в работе [10] были получены в нашей работе и работе Пономарёвой [9]. С помощью данной теории были получены зависимости растворимости и активности углерода в ГЦК-железе на рис. 2 и рис. 3.

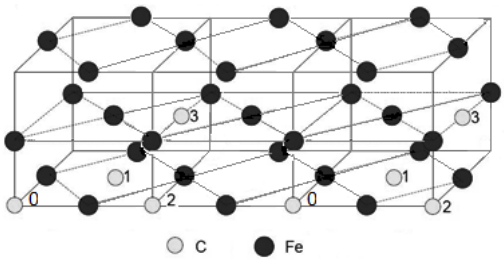

Рис. 1. Расположения атомов углерода в суперячейке
из 32 атомов железа, с учётом периодических граничных условий.
Новая суперячейка начинается от второго атома номер ноль.
Атомы железа чёрным цветом, а углерода – светлым

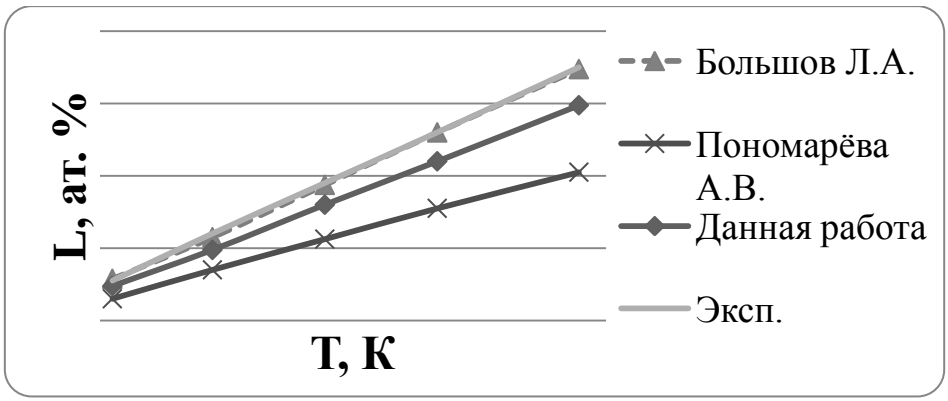

Рис. 2. Зависимости растворимости углерода в ГЦК-железе
от температуры. Экспериментальные данные работы [13]

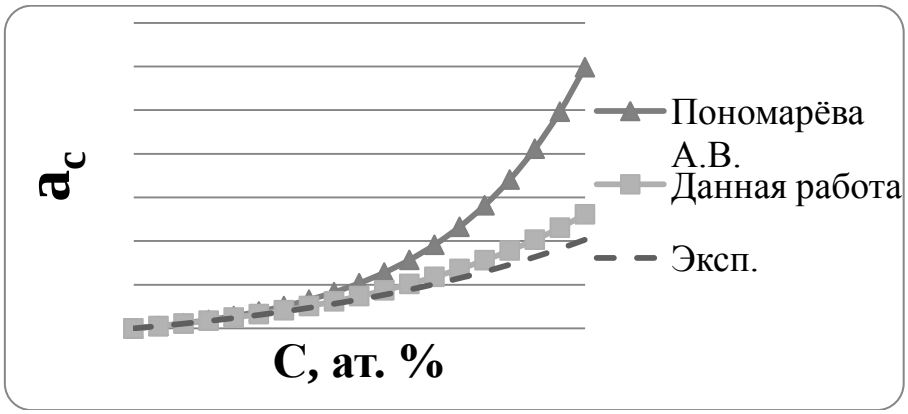

Рис. 3. Зависимости активности углерода в ГЦК-железе от концентрации.
Экспериментальные данные работы [14]

Из анализа рис. 2 видно, что кривая растворимости углерода в аустените полученная из данных по энергиям взаимодействия нашей работы [10], ближе к экспериментальной кривой [13], чем кривая полученная из данных А.В. Пономарёвой [9]. Аналогичный вывод можно сделать и по данным сравнения расчета температурной зависимости активности от концентрации (рис. 3).

Таким образом, следует признать, что результаты первопринципного моделирования взаимодействия атомов углерода в γ-железе, полученные в работе [10], лучше воспроизводят экспериментальные данные [13, 14], чем результаты работы [9].

Заключение

В работе методом первопринципного моделирования получены значения энергии взаимодействия растворенных в парамагнитном ГЦК-железе пар атомов углерода, расположенных в первой, второй и третьей координационных сферах относительно друг друга. Приведено ещё одно подтверждение, что использованная нами методика расчета парамагнитного состояния позволяет получить адекватные энергетические характеристики взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, что подтверждается качественным согласием сравнения расчетов растворимости и активности углерода в аустените с данными эксперимента.

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

Библиографический список

1. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

2. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

3. Kaufman, L. Thermodynamics of bainite reaction / L. Kaufman, S.V. Radcliffe, M. Cohen / Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. – AIME, New York: Interscience Publishers, 1962. – Pp. 313–352.

4. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, Н.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.

5. Mclellan, R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions / R.B. Mclellan, C. Ko // Acta metallurgica. – 1987. – Vol. 35, № 8. – Pp. 2151–2156.

6. Blanter, M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite / M.S. Blanter // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 291. – Pp. 167–174.

7. 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.

8. Balanyuk, A.G. Estimation of the energies of N-N and C-C interactions in F.C.C. Fe-N and Fe-C alloys on the basis of mossbauer spectroscopy data /

A.G. Balanyuk, V.N. Bugaev, V.M. Nadutov et. al. // Physics Status Solidus. – 1998. – Vol. 207. – Pp. 3–12.

9. Пономарёва, А.В. Энергия взаимодействия примесей углерода в парамагнитном у-железе / А.В. Пономарёва, Ю.Н. Горностырёв, И.А. Абрикосов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 147, № 3. – С. 827–836.

10. Ридный, Я.М. Ab initio моделирование энергии растворения и активности углерода в ГЦК-Fe / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Физика твёрдого тела. – 2017. – Т. 59, № 7. – С. 1255–1260.

11. Большов, Л.А. Статистические расчёты термодинамических параметров растворов углерода в гамма-железе / Л.А. Большов, В.Н. Суслов // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 424–427.

12. Большов, Л.А. Статистическая термодинамика жидких растворов углерода в железе / Л.А. Большов, В.Н. Суслов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1744–1747.

13. Люпис, К.М. Химическая термодинамика материалов / К.М. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 504 с.

14. 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.

К содержанию