

УДК 538.915 + 669.112.227.322

## **DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ФЕРРИТ-ЦЕМЕНТИТ**

*А.В. Верховых, А.А. Мирзоев*

С помощью программного пакета WIEN2k была смоделирована межфазная граница феррит-цементит с ориентационным соотношением Багаряцкого. Наилучшее сопряжение решеток обеспечивается, когда на границе находится плоскость (101)<sub>ц</sub>, состоящая из атомов железа в S-позициях. Были определены оптимальные параметры моделирования данной системы, а также энергия формирования межфазной границы феррит-цементит 594 эрг/см<sup>2</sup>, что хорошо согласуется как с теоретическими, так и с экспериментальными данными.

Ключевые слова: перлит, феррит, цементит, межфазная граница, энергия формирования.

Одной из важнейших и наиболее сложных структурных составляющих железоуглеродистых сплавов является перлит. Термин «перлит» связан с перламутровым (жемчужным) блеском, который наблюдается на свежепротравленном шлифе. В общем случае различают пластинчатый и глобулярный перлит. Пластинчатый перлит представляет собой конгломерат чередующихся пластин феррита и цементита.

Среди множества причин, объясняющих пристальное внимание специалистов к структуре перлита можно выделить следующие: большое количество изделий изготовлено из сталей со структурой перлита (канаты, высокопрочная проволока, пружины, рельсы, заготовки для волочения, арматура и др.) и ферритоперлитных сталей, перлит в которых в значительной степени определяет важнейшие механические свойства, а следовательно, надежность и долговечность конструкций; пластинчатое строение перлита позволяет с помощью электронной микроскопии надежно фиксировать процессы, происходящие во время пластической деформации и разрушения сталей; перлит представляет собой уникальную сложную структуру, которая может быть воспроизведена во многих модификациях [1, 2].

Таким образом, интерес теоретиков к перлитному превращению обусловлен устойчивыми морфологическими характеристиками перлита, которые хорошо воспроизводятся и поддаются измерениям. Это позволяет сопоставлять результаты расчета с экспериментальными данными. Несмотря на то, что структура перлита исследуется десятки лет, на многие частные вопросы, связанные с этой проблемой, пока не могут быть даны однозначные ответы. В связи со всем вышесказанным, целью данной работы являлось моделирование межфазной границы феррит-цементит в программном пакете WIEN2k.

Цементит Fe<sub>3</sub>C имеет орторомбическую решётку, принадлежащую к пространственной группе Pnma. Элементарная ячейка с параметрами a = 4,524; b = 5,088; c = 6,741 Å [3] содержит 12 атомов железа и 4 атома углерода. Атомы железа в решётке цементита занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции – G (general):

$$\begin{aligned} & \pm [[ x, y, z ]]; \\ & \pm [[ 1/2-x, 1/2+y, z ]]; \\ & \pm [[ x, y, 1/2-z ]]; \\ & \pm [[ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z ]], \end{aligned} \quad (1)$$

и S (special):

$$\begin{aligned} & \pm [[ u, v, 1/4 ]]; \\ & \pm [[ 1/2-u, 1/2+v, 1/4 ]], \end{aligned} \quad (2)$$

где параметры равны x = 0,333; y = 0,175; z = 0,065; u = -0,167; v = 0,040 [4]. Атомы углерода при расположении в центрах «нормальных» призм имеют координаты:

$$\begin{aligned} & \pm [[ r, s, 1/4 ]]; \\ & \pm [[ 1/2-r, 1/2+s, 1/4 ]], \end{aligned} \quad (3)$$

где r = 0,43; s = -0,13 [4].

Ориентационная связь между ферритом и цементитом в перлите выражается двумя типами ориентационных соотношений (ОС): Багаряцкого и Питча. Для перлита, образующегося при небольших переохлаждениях ниже критической точки, доля колоний с каждым из ОС примерно одинакова, но с понижением температуры превращения вероятность реализации ОС Багаряцкого повышается [5]. ОС Багаряцкого предполагает параллельность следующих направлений:

$$(100)_{\text{ц}} \parallel (0\bar{1}1)_{\alpha}; \quad (010)_{\text{ц}} \parallel (1\bar{1}\bar{1})_{\alpha}; \quad (001)_{\text{ц}} \parallel (211)_{\alpha}, \quad (4)$$

а габитусная плоскость пластин соответствует (101)<sub>ц</sub> || (112)<sub>α</sub> [5, 6].

Плоскости (101) в железной подрешётке цементита образуют двенадцатислойную укладку со средним межплоскостным расстоянием  $\sqrt{a^2 + c^2}/12 = 0,677$  Å (рис. 1), причём можно выделить плоскости двух типов, содержащие атомы железа в G- и S-позициях, расположение атомов в которых несколько различается. Наиболее вероятно, что плоскости (101)<sub>ц</sub>, образующие когерентную межфазную границу, будут содержать S-атомы: во-первых, поскольку укладка атомов в таких плоскостях гораздо ближе к плоскости (112)<sub>α</sub> [7], а во-вторых, поскольку при этом не нарушается целостность образующих решётку цементита трёхгранных призм, внутри которых находятся атомы углерода.

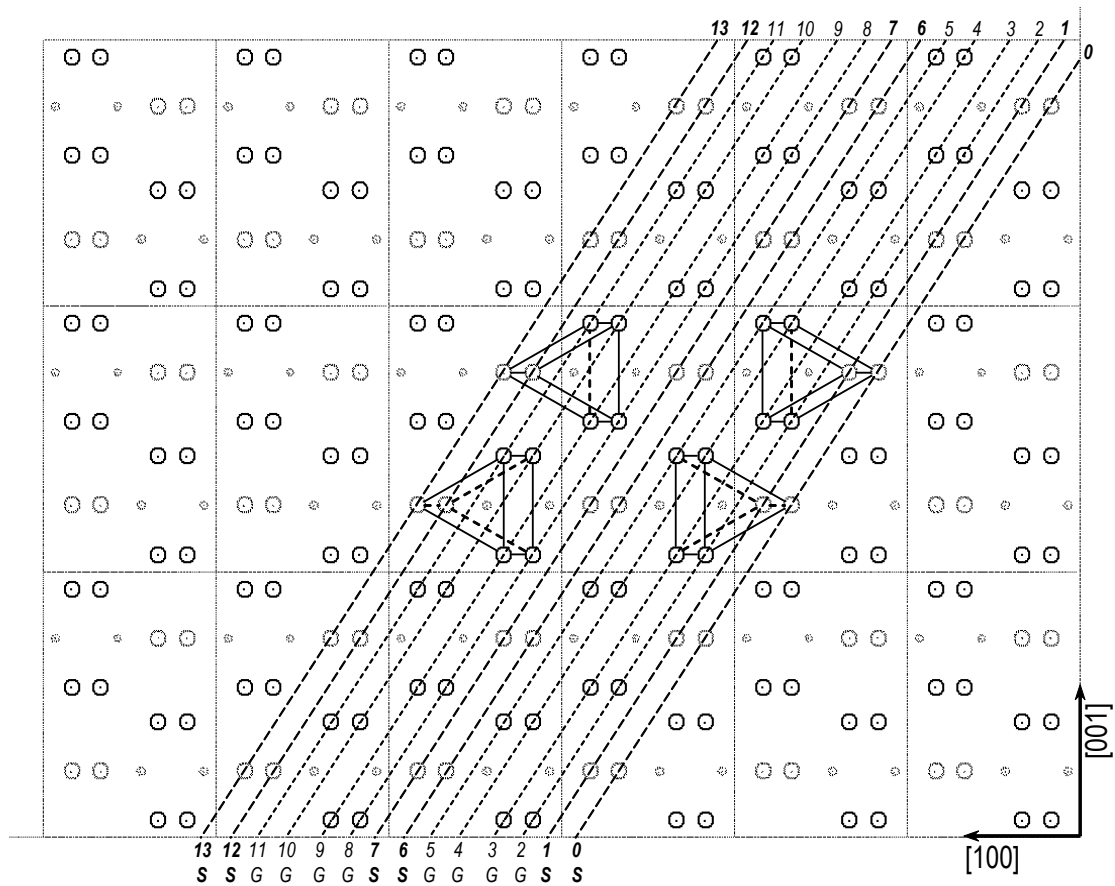


Рис. 1. Проекция решётки цементита вдоль направления  $[010]$ . Показаны плоскости  $(101)$ . S-атомы изображены светлее; кружочки меньшего размера – атомы углерода в центрах «нормальных» трёхгранных призм. Цифры – номера последовательных плоскостей

Расчет электронной структуры проведен методом линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA). В методе LAPW волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагаются по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах радиуса  $R_{mt}$  и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Предполагается, что внутри muffin-tin сферы зарядовая плотность сферически-симметрична. Волновые функции в междоузлии 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 для численного интегрирования по зоне Бриллюэна. Чем больше это значение, тем больше точек учитывается при интегрировании, тем выше точность. Однако это значение нельзя бесконечно увеличивать, нужно остановиться, когда значения энергии стабилизируются.

В первую очередь была выполнена оптимизация количества k-точек, так как этот параметр не зависит от других. Были взяты значения:  $a=5,088 \text{ \AA}$ ;  $b=8,118 \text{ \AA}$ ;  $c=16,842 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=94,221^\circ$ ;  $\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $R_{mt}^{Fe}=2,0$  а.е.  $R_{mt}^C=1,4$  а.е.;  $E_{cut}=7,0$  рб,  $R_{mt}^{K_{max}}=7,0$ . Увеличение Nk выше 64 не приводит к значительному изменению величины полной энергии (в пределах 1 мРб), следовательно, оптимальным значением количества k-точек является  $Nk=64$ .

При данных параметрах проведена серия расчетов, позволяющая определить постоянные решетки равновесной структуры межфазной границы феррит-цементит. Для этого сначала варьировался объем суперячейки при постоянных значениях параметра решетки c и отношении a/b. Для случая с минимальной энергией была проведена релаксация, из которой было получено, что объем системы равен  $679,924 \text{ \AA}^3$  (-2 % от исходного объема). После определения оптимального объема суперячейки, необходимо было найти значения параметров решетки. Была проведена оптимизация параметра c при постоянных значениях объема системы (V) и отношении a/b. Требованию минимального значения энергии системы отвечает параметр решетки  $c=17,173 \text{ \AA}$  (+2 % от исходного значения). Именно эта структура была отрелаксирована и были получены следующие параметры:  $a=4,987 \text{ \AA}$ ;  $b=7,957 \text{ \AA}$ ;  $c=17,173 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=93,945^\circ$ ;  $\beta=\gamma=90^\circ$ . Затем необходимо было определить оптимальный параметр muffin-tin сферы для углерода (для чистого железа уже был найден этот параметр,  $R_{mt}^{Fe}=2,0$  а.е. [8]). Для этого с ранее оптимизированными параметрами была получена зависимость полной энергии системы от Rmt. Увеличение Rmt выше 1,45 не приводит к значительному изменению величины полной энергии, следовательно, оптимальным значением является  $R_{mt}^C=1,45$  (рис. 2).

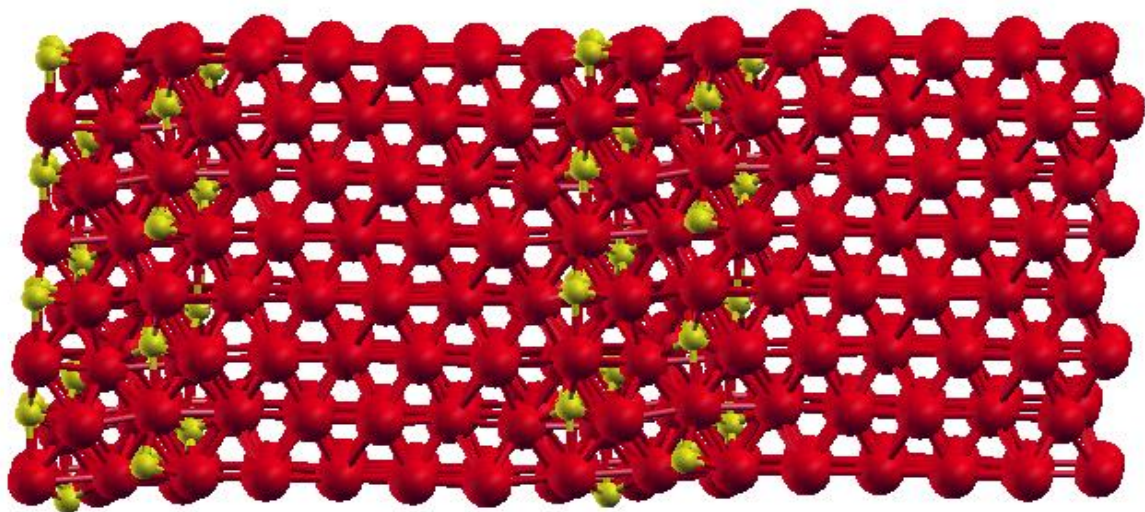


Рис. 2. Оптимальная конфигурация межфазной границы феррит-цементит (желтый – углерод, красный – железо)

Таким образом, оптимальным параметрам соответствуют следующие значения [9]:

- количество к-точек  $N_k = 64$ ;
- параметр, контролирующий сходимость  $R_{mt} K_{\max} = 7,25$ ;
- радиусы атомных сфер  $R_{mt}^{Fe} = 2,0$  а.е.,  $R_{mt}^C = 1,45$  а.е.

При данном выборе параметров обеспечивается максимальная точность определения энергетических характеристик 0,01 эВ.

Одной из наиболее важных характеристик перлита является его энергия формирования, поскольку именно эту величину можно измерить экспериментально, а также она содержит основную информацию о процессах взаимодействия на границах раздела двух сред.

Энергия формирования межфазной границы феррит-цементит определялась соотношением:

$$E_f^{Fe/Fe_3C} = \frac{E_{inb}^{Fe/Fe_3C} - E_{bulk}^{Fe} - E_{bulk}^{Fe_3C}}{2S},$$

где  $E_{inb}^{Fe/Fe_3C}$  – полная энергия системы содержащей межфазную границу цементит/феррит;  $E_{bulk}^{Fe}$  – полная энергия объёмного кристалла феррита;  $E_{bulk}^{Fe_3C}$  – полная энергия объёмного кристалла цементита;  $S$  – площадь границы.

Результаты расчётов в сравнении с данными других работ приведены в таблице.

Таблица

Сравнение результатов

	$E_f^{Fe/Fe_3C}$ , эрг/см <sup>2</sup>
[10]	560
[11]	248–417
[12]	700±300
[13]	500±360
[14]	520±130
[15]	615
Данная работа	594 ±4

Видно, что наши результаты хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с теоретическим расчетом [15].

Таким образом, была исследована система пластинчатого перлита с ориентационным соотношением Багаряцкого. Найдены оптимальные параметры моделирования, а также определена энергия формирования межфазной границы.

*Работа частично поддержана грантом РФФИ 14-03-00618\_а.*

Библиографический список

1. Sorby, H.C. On the application of veP6 high powers to the study of microscopic structure of steel / H.C. Sorby // *J. Iron Steel Inst.* 1886. V. 1. Pp. 140–147.
2. Graef, M.D. A modern 3-D view of an old pearlite colony / M.D. Graef, M.V. Kral, M. Hillert // *Journal of Metals.* 2006. V. 58. Pp. 25–28.
3. Эндрюс, К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
4. Andrews, K.W. The structure of cementite and its relation to ferrite / K.W. Andrews // *Acta Metallurgica.* 1963. V. 11. Pp. 939–946.
5. Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – М.: Металлургия, 1994. – 288 с.
6. Тушинский, Л.И. Структура перлита и конструктивная прочность стали / Л.И. Тушинский, А.А. Батаев, Л.Б. Тихомирова. – Новосибирск: ВО «Наука», 1993. – 280 с.
7. Окишев, К.Ю. Возможности захвата атомов водорода в сталях межфазными границами феррит / цементит. 1. Кристаллогеометрический анализ / К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, А.В. Верховых // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 95–102.
8. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика».* – 2010. – Вып. 2, № 9 (185). – С. 97–101.
9. Verkhovyykh, A.V. Elaboration of atomic model for ab initio calculation of the ferrite / cementite interface / A.V. Verkhovyykh, K.Yu. Okishev, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzaev // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика».* – 2014. – Т. 6, № 2. – С. 49–55.
10. Das, S.K. Volume fraction dependent particle coarsening in plain carbon steel / S.K. Das, A. Biswas, R.N. Ghosh. // *Acta Metallurgica et Materialia.* 1993. V. 41(3). Pp. 777–781.
11. Deb, P. Coarsening behaviour of cementite particles in a ferrite matrix in 10B30 steel / P. Deb, M. C. Chaturvedi // *Metallography.* 1982. V. 15. Pp. 341–354.
12. Kramer, J.J. The free energy of formation and the interfacial enthalpy in pearlite / J.J. Kramer, G.M. Pound, R.F. Mehl // *Acta Metallurgica.* 1958. V. 6. Pp. 763–771.
13. Kirchner, H.O.K. A calorimetric determination of the interfacial enthalpy of Cu-In and Cu-Al lamellar eutectoids / H.O.K. Kirchner, B.G. Mellor, G.A. Chadwick // *Acta Metallurgica.* 1978. V. 26. Pp. 1023–1031.
14. Martin, A.G. Measurement of interfacial energy from extraction replicas of particles on grain boundaries / A.G. Martin, C.M. Sellars // *Metallography.* 1970. V. 3. Pp. 259–273.
15. Ruda, M. Atomistic simulations in the Fe-C system / M. Ruda, D. Farkas, G. Garcia // *Computational Materials Science.* 2009. V. 45. Pp. 550–560.

[К содержанию](#)