

А. Н. Тимошевский, С. О. Яблоновский

## Первопринципное моделирование ближнего порядка в аустените Fe–N

*(Представлено академиком НАН Украины В. Г. Барьяжтаром)*

*Теоретически исследовано атомное строение азотистого аустенита. Высокоточным ab-initio методом FLAPW рассчитаны парные потенциалы межатомного взаимодействия азот-азот в ГЦК решетке железа. Эти потенциалы используются для Монте-Карло моделирования ближнего порядка в системе Fe–N. Установлено, что в ГЦК решетке железа атомы азота могут быть частично упорядочены. В этом случае атомная структура азотистого аустенита характеризуется наличием фазы Fe<sub>6</sub>N с ближним порядком по атомам азота, который располагается в третьей координационной сфере.*

Уникальные физические свойства азотистого аустенита Fe–N большинство исследователей связывают с особенностями ближнего порядка в этом сплаве. Считается, что ближний порядок в аустенитных сплавах Fe–N и Fe–C существенно разный, что и определяет различие их прочностных и других важных физических свойств. Результаты многих исследований этого вопроса подробно представлены, например, в работе [1]. Однако до сих пор нет единого мнения об отличии в распределении углерода и азота в ГЦК решетке железа.

В настоящее время практически отсутствуют теоретические работы, посвященные ab-initio моделированию ближнего порядка в этих сплавах. В нашей работе проведено такое теоретическое исследование для аустенита Fe–N на основе кластерного разложения [2]. Суть подхода состоит в том, что энергию любой конфигурации атомов в бинарном сплаве в кристаллической решетке, каждый узел которой занят атомом А либо атомом В, можно записать в виде разложения  $E = \sum V_\alpha P_\alpha$ , где суммирование ведется по всем кластерам;  $V_\alpha$  — эффективные кластерные взаимодействия;  $P_\alpha$  — произведения величин  $s_i = (\pm 1)$  (индекс  $i$  пробегает по узлам кластера). Кластерное разложение является разложением по базису  $P_\alpha$  и представляет собой обобщение модели Изинга;  $V_\alpha$  — структурно независимые величины, которые нужно определить. Эффективность применения кластерного разложения заключается в том, что, как правило, можно ограничиться кластерами невысокой размерности, например, 2, 3 или 4. В настоящей работе использовалось парное приближение: кластеры размерностью 2. Величины энергий для этих кластеров можно получить из первопринципных вычислений электронного строения набора модельных упорядоченных структур. Полные энергии таких структур вместе с известными величинами дают линейную систему уравнений, из которой находят неизвестные величины взаимодействий. Для решения этой задачи мы применяли высокоточный ab-initio метод FLAPW (пакет Wien2k [3]). Обменно-корреляционный потенциал рассчитывался в градиентном приближении (GGA) в соответствии с моделью Пердью–Бурке–Эрнзерхоф [4]. Число  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна составляло 1000, число плоских волн на атом в базисном наборе — 160. Это позволило обеспечить точность расчета полных энергий структур 0,001 эВ. Расчеты полных энергий упорядоченных кристаллических структур проводились с учетом полной структурной оптимизации, включающей оптимизацию параметров элементарной ячейки и позиций атомов в ней.

Расчеты показали, что парные потенциалы межатомного взаимодействия азот–азот (N–N) в ГЦК решетке железа существенно зависят от концентрации азота. В работе рассчитано два набора потенциалов парного взаимодействия N–N, описывающих ближний порядок в нитриде Fe<sub>4</sub>N и аустените FeN<sub>0,0625</sub>.

Для определения первого набора потенциалов были рассчитаны полные энергии двух упорядоченных структур Fe<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, шести структур Fe<sub>32</sub>N<sub>4</sub> и одной Fe<sub>48</sub>N<sub>6</sub>. Согласно фазовой диаграмме Fe–N [1], в интервале концентраций 12,5–25% (ат.) возможно образование нитрида Fe<sub>4</sub>N в матрице ГЦК железа. Стехиометрия выбранных модельных структур соответствует этому концентрационному интервалу. Для корректного описания процессов упорядочения в нитриде, который является ферромагнетиком, все расчеты проводились в спин-поляризованном ферромагнитном приближении. Результаты расчета парных потенциалов и соответствующих им коэффициентов в уравнениях для полных энергий всех структур  $E = A_0E_0 + A_1E_1 + \sum c_i v_i$  приведены в табл. 1. Для определения второго набора потенциалов, описывающих ближний порядок в аустените FeN<sub>0,0625</sub>, были рассчитаны полные энергии пяти упорядоченных структур Fe<sub>32</sub>N<sub>2</sub> и двух Fe<sub>48</sub>N<sub>3</sub>. Так как азотистый аустенит является парамагнетиком, расчеты проводились в неспинполяризованном приближении. Рассчитанные парные потенциалы и соответствующие им коэффициенты в уравнениях для полных энергий модельных структур  $E = A_0E_0 + \sum c_i v_i$  приведены в табл. 2. Полученные два набора потенциалов существенно отличаются. В случае нитрида наблюдается притяжение атомов азота во второй координационной сфере, а в случае аустенита — в третьей, что должно приводить к формированию принципиально разных ближних порядков в этих материалах.

Таблица 1. Коэффициенты системы уравнений  $c_i$ , полные энергии модельных структур  $E$  (эВ) и парные потенциалы взаимодействия атомов азота  $v_i$  (эВ) для нитрида Fe<sub>4</sub>N

Тип структуры	$n$	$A_0$	$A_1$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$E_n$
Fe <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	1	1	0	0	1/2	1	1/2	–35007,361
	2	1	0	1/2	1/2	0	1/2	–35007,293
Fe <sub>48</sub> N <sub>6</sub>	3	0	1	0	1/24	0	7/12	–34820,995
Fe <sub>32</sub> N <sub>4</sub>	4	0	1	0	1/4	0	1/4	–34821,009
	5	0	1	0	3/16	0	3/8	–34820,992
	6	0	1	0	0	0	3/4	–34820,998
	7	0	1	0	0	3/8	0	–34820,995
	8	0	1	3/16	0	0	0	–34820,963
	9	0	1	1/16	0	1/8	0	–34820,986
			$E_0$	$E_1$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$
		–35007,368	–34820,998	0,169	–0,022	0,014	0,004	

Таблица 2. Коэффициенты системы уравнений  $c_i$ , полные энергии модельных структур  $E$  (эВ) и парные потенциалы взаимодействия атомов азота  $v_i$  (эВ) для сплава FeN<sub>0,0625</sub>

Тип структуры	$n$	$A_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$E_n$
Fe <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	1	1	1/32	0	0	0	2/32	–34727,814
	2	1	0	0	0	0	0	–34727,817
	3	1	0	0	1/16	0	0	–34727,818
	4	1	0	0	0	1/8	0	–34727,813
Fe <sub>48</sub> N <sub>3</sub>	5	1	0	1/48	0	0	0	–34727,810
	6	1	0	0	2/48	2/48	2/48	–34727,817
		$E_0$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$	$v_5$	
		–34727,817	0,131	0,298	–0,013	0,030	–0,024	

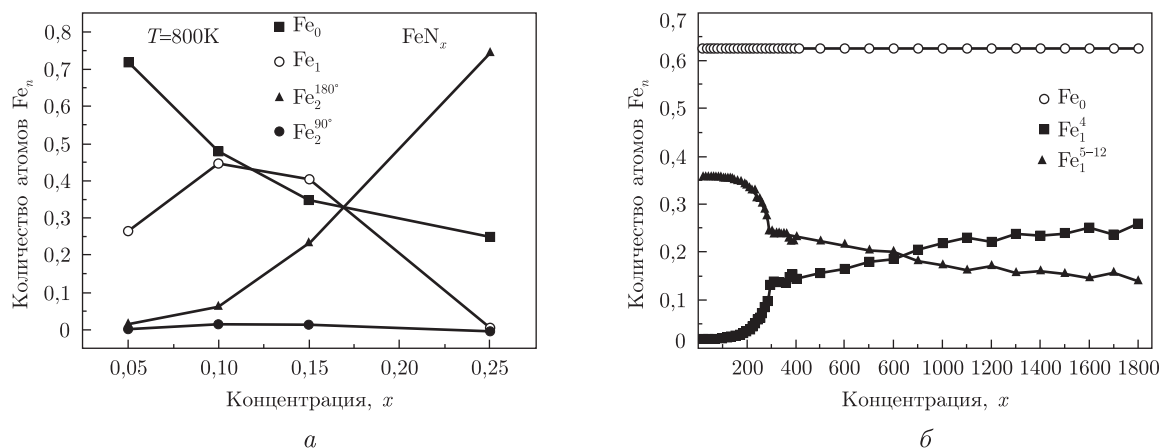


Рис. 1

С применением полученных двух наборов потенциалов методом Монте-Карло были проведены расчеты различных термодинамических характеристик для нитрида и аустенитного сплава  $\text{FeN}_{0,0625}$  в широком температурном интервале. Изменение позиций атома азота осуществлялось с вероятностями перескока согласно Метрополису. Использовалась ячейка с  $24^3$  атомными позициями. Температурный шаг, при фиксированной концентрации азота, составлял 100 К. Расчет ближнего порядка проводился с понижением температуры. В качестве стартовой конфигурации использовалась равновесная конфигурация предыдущего расчета. Точки фазовых превращений находились из положения максимума на графике температурной зависимости теплоемкости. Моделирование ближнего порядка в сплаве  $\text{FeN}_x$  с первым набором потенциалов проводилось для концентраций  $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$ .

На рис. 1, а приведены концентрационные зависимости числа атомов железа разного типа в сплаве при температуре  $T = 800$  К. Как следует из рисунка, при концентрации азота  $x = 0,25$  (нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) существуют только атомы  $\text{Fe}_2-180^\circ$  (атом  $\text{Fe}_2$  содержит в первой координационной сфере два атома азота, находящихся под углом  $180^\circ$ ) и атомы  $\text{Fe}_0$ . Это свидетельствует об образовании нитридной фазы  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Расчеты показали, что она формируется при температуре 800 К, что коррелирует с экспериментальным значением температуры образования нитрида (923 К). Далее с помощью этих же потенциалов парного взаимодействия было проведено Монте-Карло моделирование ближнего порядка в аустенитных сплавах с меньшими концентрациями азота. Расчеты показали, что в этих сплавах при температуре 800 К существуют атомы железа других типов, например, атом  $\text{Fe}_1$ , содержащий в первой координационной сфере один атом азота, и  $\text{Fe}_2$ , содержащий два азота, находящихся под углом  $90^\circ$ . Однако при моделировании для сплавов всех концентраций  $x = 0,05; 0,10; 0,15$ , начиная с определенной температуры, которая понижается с уменьшением концентрации азота, происходит упорядочение, характерное для образования нитрида. Это противоречит экспериментальным данным, так как известно, что в аустенитных сплавах при таких концентрациях не наблюдается выпадения нитридной фазы. Таким образом, этот набор потенциалов (см. табл. 1) неправильно описывает ближний порядок в аустенитном сплаве. Поэтому для Монте-Карло моделирования ближнего порядка в азотистом аустените был использован второй набор парных потенциалов, полученный с помощью модельных структур  $\text{Fe}_{32}\text{N}_2$  и  $\text{Fe}_{48}\text{N}_3$ , моделирующих сплав  $\text{FeN}_{0,0625}$ . Расчеты показали, что в этом случае при понижении температуры не наблюдается образования нитридной  $\text{Fe}_4\text{N}$  фазы.

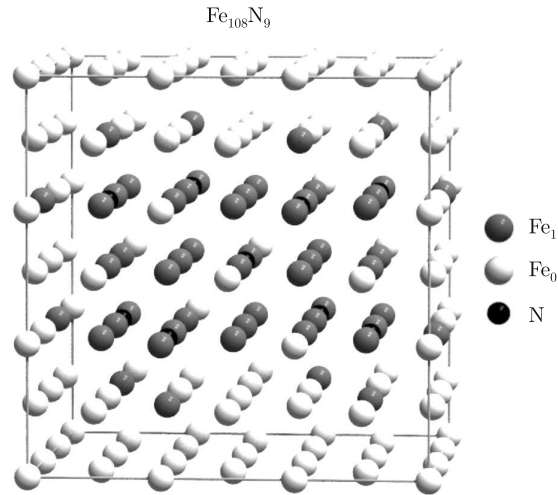


Рис. 2

На рисунке 1, б приведены результаты моделирования ближнего порядка в сплаве  $\text{FeN}_{0.0625}$ . Была рассчитана температурная зависимость числа атомов железа разного типа:  $\text{Fe}_1^4$ ,  $\text{Fe}_1^{5-12}$  и  $\text{Fe}_0$ . Атомы  $\text{Fe}_1^4$  содержат в первой координационной сфере один атом азота и четыре атома  $\text{Fe}_1$ . Соответственно атомы  $\text{Fe}_1^{5-12}$  содержат в первой координационной сфере от 5 до 12 атомов  $\text{Fe}_1$ . Увеличение числа атомов  $\text{Fe}_1^{5-12}$  с понижением температуры, показанное на рис. 1, б, свидетельствует о частичном упорядочении атомов азота в ГЦК решетке железа. Анализ результатов показал, что атомы азота располагаются в основном в третьей координационной сфере относительно друг друга. Это означает, что с понижением температуры октаэдры  $\text{Fe}_6\text{N}$ , состоящие из атомов  $\text{Fe}_1$ , объединяются, не образуя общих атомов железа. Фактически в ГЦК решетке железа формируется фаза стехиометрии  $\text{Fe}_6\text{N}$  с ближним порядком расположения атомов азота в третьей координационной сфере. Из полученных результатов следует, что в этом случае невозможно формирование дальнего порядка по атомам азота. Атомы  $\text{Fe}_1^4$  находятся на поверхности этой фазы. Как следует из рис. 1, б, при понижении температуры число этих атомов резко уменьшается, начиная с температуры образования ближнего порядка по азоту и формирования фазы стехиометрии  $\text{Fe}_6\text{N}$ . Следует отметить, что число атомов  $\text{Fe}_0$  не зависит от температуры. Результаты Монте-Карло моделирования позволяют выделить фрагмент ГЦК решетки, который демонстрирует распределение атомов азота в третьей координационной сфере. На рис. 2 схематично представлена структура  $\text{Fe}_{108}\text{N}_9$ , которая может быть хорошей моделью азотистого аустенита. Вокруг каждого атома азота более темным цветом выделены атомы  $\text{Fe}_1$ , которые образуют в ГЦК решетке октаэдры  $\text{Fe}_6\text{N}$ .

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в азотистом аустените атомы азота могут быть частично упорядочены. В этом случае его атомная структура характеризуется наличием фазы  $\text{Fe}_6\text{N}$  с ближним порядком по атомам азота, который располагается в третьей координационной сфере.

*Авторы выражают благодарность акад. НАН Украины В. Г. Барьялтару за полезные обсуждения и внимание к работе.*

1. Gavriljuk V. G., Berns H. High nitrogen steels. – Berlin: Springer, 1999. – 378 p.
2. Sanchez J. M., Ducastelle F., Gratias D. Generalized cluster description of multicomponent systems // Physica A. – 1984. – **128**, No 1-2. – P. 334-350.

3. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H. et al. WIENo 2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. – Tech. Universitt Wien, Austria, 2001. – ISBNo 3–9501031. – 0–4.
4. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, No 18. – P. 3865–3868.

Институт магнетизма НАН Украины  
и МОН Украины, Киев

Поступило в редакцию 20.09.2011

**А. М. Тимошевський, С. О. Яблонівський**

### **Першопринципне моделювання ближнього порядку в аустеніті Fe–N**

*Теоретично досліджено атомну будову азотистого аустеніту. Високоточним ab-initio методом FLAPW розраховано парні потенціали міжатомної взаємодії азот-азот в ГЦК ґратці заліза. Ці потенціали використані для Монте-Карло моделювання ближнього порядку в системі Fe–N. Встановлено, що в ГЦК ґратці заліза атоми азоту можуть бути частково впорядковані. В цьому випадку атомна структура азотистого аустеніту характеризується наявністю фази Fe<sub>6</sub>N з ближнім порядком по атомах азоту, який розташовується в третій координаційній сфері.*

**A. N. Timoshevskii, S. O. Yablonovskii**

### **Ab initio modeling of the short-range order in Fe–N austenite**

*We have studied the atomic structure of nitrogenous austenite. A high-precision ab initio method is utilized for the calculation of the pair potentials of interatomic interactions N–N in FCC Fe lattice. These potentials are used for the Monte Carlo modeling of the short-range order in the Fe–N system. It is discovered that nitrogen atoms in the FCC Fe lattice might be partially ordered. In this case, the atomic structure of nitrogenous austenite is characterized by the presence of the Fe<sub>6</sub>N phase with the short-range order over the N atoms located in the third coordination sphere.*