

## AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ФЕРРИТ/ЦЕМЕНТИТ

**А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзеев**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

Представлены результаты первопринципного моделирования межфазной границы феррит/цементит с ориентационным соотношением Исайчева. Периодичность и близкое расположение атомов в двух решетках (феррита и цементита) для данного ориентационного соотношения свидетельствует о том, что это поверхность имеет низкую энергию формирования. Построена структурная модель данной межфазной границы. Наилучшее сопряжение решеток обеспечивается, когда на границе находится плоскость (101)<sub>ц</sub>, состоящая из атомов железа в S-позициях. Суперячейка межфазной границы содержала 64 атома: 56 атомов железа (по 28 в цементитной и ферритной частях) и 8 атомов углерода. Проведено моделирование в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн с учетом обобщенного градиентного приближения в программном пакете WIEN2k. Определены оптимальные параметры моделирования данной системы и проведена объемная оптимизация структуры. Рассчитана энергия формирования межфазной границы феррит/цементит, которая оказалась равна 0,594 Дж/м<sup>2</sup>, что хорошо согласуется как с теоретическими, так и с экспериментальными данными. Наблюдается хорошая корреляция между значениями магнитного момента и межплоскостным расстоянием для атомов железа на межфазной границе. С уменьшением расстояния магнитный момент на атомах железа уменьшается.

*Ключевые слова:* первопринципное моделирование; цементит; феррит; межфазная граница; WIEN2k.

### Введение

Хорошо известно, что растворимость углерода в низкотемпературной полиморфной ОЦК-модификации железа очень низка, так что практически весь углерод в промышленных сплавах железа (сталях), как правило, содержащих от 0,5 до 5 ат. % С, присутствует в виде карбида железа Fe<sub>3</sub>C (цементита), существующего совместно с почти чистым α-железом (ферритом). В медленно охлажденных сталях цементит является частью структурной составляющей, называемой перлит, представляющей собой смесь тонких пластин феррита и цементита [1]. Среднее расстояние между пластинками перлита, который образуется изотермически из аустенита, зависит от температуры превращения и существенно влияет на твердость и прочность сталей [2].

Среди множества причин, объясняющих пристальное внимание специалистов к структуре перлита, можно выделить то, что из сталей с такой структурой изготавливается большое количество изделий (канаты, высокопрочная проволока, рельсы, заготовки для волочения, арматура и др.), в которых перлит в значительной степени определяет важнейшие механические свойства, а следовательно,

надежность и долговечность конструкций. Кроме того, перлит представляет собой уникальную сложную структуру, которая может быть воспроизведена во многих модификациях [3, 4].

Межфазные границы феррит/цементит также играют важную роль в процессах адсорбции примесей (например, водорода) в стали. В частности, хорошо известно [5], что в поковках многих инструментальных сталей (штамповых, быстрорежущих и др.) практически никогда не наблюдаются флокены, хотя содержание водорода в них может достигать достаточно больших значений. Поскольку карбиды не растворяют водород [6], то высказывалось предположение о захвате водорода в ловушку межфазными границами α-твёрдого раствора с карбидами железа, хрома, титана и др. [6–9].

Помимо экспериментальных методов исследования для количественного анализа взаимодействия примесей с дефектами решётки используют методы компьютерного моделирования [10–12]. Данные методы позволяют построить структурную модель самих дефектов, оценить их энергетические и магнитные характеристики, а также провести

исследования взаимодействия дефектов с примесями. Настоящая работа посвящена моделированию межфазной границы феррит/цементит: определению оптимальных параметров моделирования и оценке характеристик границы.

## Построение структурной модели межфазной границы феррит/цементит

Цементит  $Fe_3C$  имеет орторомбическую решетку, принадлежащую к пространственной группе  $Pnma$ . Элементарная ячейка с параметрами  $a=4,524$ ;  $b=5,088$ ;  $c=6,741$  Å [13] содержит 12 атомов железа и 4 атома углерода. Структура цементита состоит из плоских слоев трехгранных призм, образованных атомами железа, которые параллельны плоскости (001). Внутри каждой призмы находится атом углерода. Имеется два типа кристаллографически неэквивалентных слоёв атомов железа, находящихся в позициях, обозначаемых  $G$  (general) [14]:

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

и  $S$  (special):

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

Атомы углерода при расположении в центрах «нормальных» призм имеют координаты [15]:

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

Согласно [16] параметры равны:

$$\begin{aligned} x &= 0,333; y = 0,175; z = 0,065; \\ u &= -0,167; v = 0,040; r = 0,43; s = -0,13. \end{aligned}$$

Разные пластины каждой из фаз в пределах одной колонии перлита имеют единую кристаллографическую ориентировку, а взаимная ориентировка двух фаз обеспечивает наилучшее сопряжение их кристаллических решеток по габитусной поверхности пластин [17]. Для сопряжения решеток известны три типа ориентационных соотношений (ОС): Багаряцкого с габитусной плоскостью  $(001)_ц \parallel (112)_ф$ , Исайчева  $(101)_ц \parallel (112)_ф$  и Петча–Питча  $(001)_ц \parallel (125)_ф$  [17, 18]. Соотношения Багаряцкого и Исайчева очень близки и имеют разориентировку всего в  $4^\circ$  [17]. Для перлита, образующегося при небольших переохлаждениях ниже критической точки, доля колоний с ОС Исайчева и Петча–Питча примерно одинакова, но с понижением температуры превращения вероятность реализации ОС Исайчева повышается [19]. Поэтому для дальнейшего исследования было выбрано именно ОС Исайчева.

Габитусные плоскости (101) в железной подрешетке цементита образуют двенадцатислойную укладку со средним межплоскостным расстоянием  $\sqrt{a^2 + c^2}/12 = 0,677$  Å, причем можно выделить плоскости двух типов, содержащие атомы железа в  $G$ - и  $S$ -позициях, расположение атомов в которых несколько различается (рис. 1). Наиболее вероятно, что плоскости  $(101)_ц$ , образующие когерентную межфазную границу, будут содержать  $S$ -атомы, во-первых, поскольку укладка атомов в

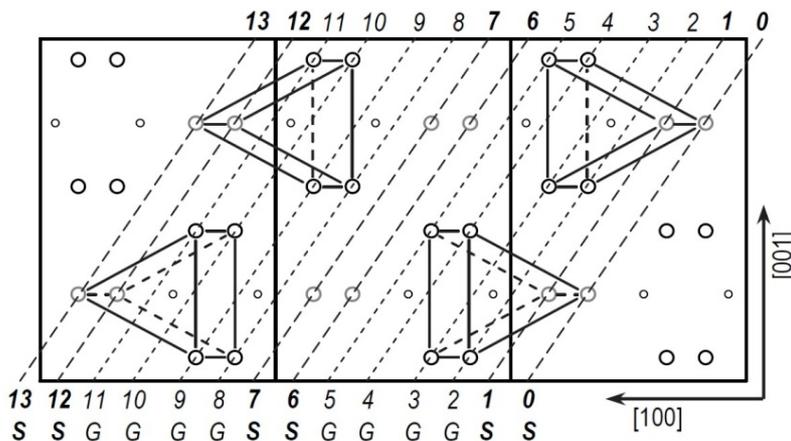


Рис. 1. Проекция решетки цементита вдоль направления [010]. Пунктиром показаны плоскости (101). Атомы железа в позициях  $S$  изображены светлее; кружочки меньшего размера – атомы углерода в центрах «нормальных» трехгранных призм

таких плоскостях гораздо ближе к плоскости  $(112)_\alpha$ , а во-вторых, поскольку при этом не нарушается целостность образующих решетку цементита трехгранных призм, внутри которых находятся атомы углерода.

Для построения структурной модели данной межфазной границы, пригодной для первопринципного моделирования, необходимо сконструировать суперячейку, позволяющую ввести периодические граничные условия. Для того, чтобы обеспечить целостность поверхности раздела при данных граничных условиях, межфазная граница должна быть параллельна одной из граней суперячейки. В нашем случае система координат должна быть изменена таким образом, чтобы габитусная плоскость  $(101)_\alpha \parallel (112)_\phi$  была параллельна одной из координатных плоскостей. Суперячейка должна состоять из двух частей: цементитной и ферритной, содержащих достаточное количество атомных плоскостей для того, чтобы взаимодействие соседних границ раздела было незначительным. Подробно процесс построения такой суперячейки описан в работе [20]. Выбранная суперячейка содержит 64 атома: 56 атомов железа (по 28 в цементитной и ферритной частях) и 8 атомов

углерода (рис. 2, а). Для удобства моделирования моноклинная суперячейка с углами  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 67,73^\circ$  была преобразована таким образом, чтобы стать ближе к орторомбической ( $\alpha = 94,221^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ ) при сохранении слоистости структуры и количества атомов на границе (рис. 2, б).

### Определение параметров моделирования

Расчет электронной структуры был проведен полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA) в программном пакете WIEN2k. В методе FLAPW волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагаются по сферическим гармоникам в непрерывающихся 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

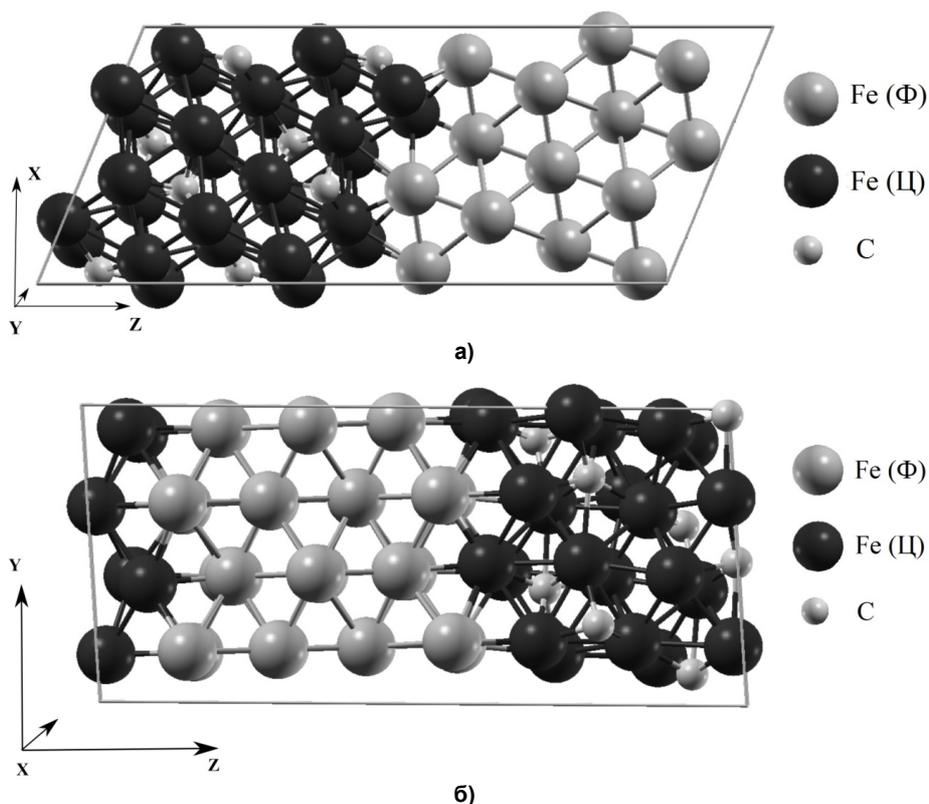


Рис. 2. Структура суперячейки с межфазной границей феррит/цементит:  
а – при  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 67,73^\circ$ ; б – при  $\alpha = 94,221^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ . Ф – феррит, Ц – цементит

число базисных функций (размер матриц). Еще одним немаловажным параметром является количество  $k$ -точек. Эта величина характеризует дискретную сетку, используемую для численного интегрирования по зоне Бриллюэна.

В первую очередь была выполнена оптимизация количества  $k$ -точек, так как этот параметр не зависит от других. Были взяты значения:

$$a = 5,088; b = 8,118; c = 16,842 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 94,221^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ;$$

$$R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,0 \text{ а.е.}; R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1,4 \text{ а.е.};$$

$$E_{\text{cutoff}} = -7,0 \text{ РБ (340 эВ)}, K_{\text{max}} = 5,0 \text{ а.е.}^{-1}.$$

На рис. 3 представлен график зависимости энергии системы от количества  $k$ -точек. (Здесь и далее для каждого параметра моделирования указывается относительная энергия, равная

разнице между энергией системы и ее минимальным значением для данного параметра.)

Как видно из рис. 3, увеличение  $k$ -точек выше 64 не приводит к значительному изменению величины полной энергии (в пределах 0,01 эВ), следовательно, оптимальным значением количества  $k$ -точек является 64.

При данных параметрах проведена серия расчетов, позволяющая определить постоянные решетки равновесной структуры межфазной границы феррит/цементит. Для этого сначала варьировался объем системы при постоянных значениях параметра решетки  $c$  и отношении  $a/b$  (вместе с объемом менялся и угол  $\alpha$ ) (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что для двух значений объема (679,924 и 686,862  $\text{\AA}^3$ ) энергия систе-

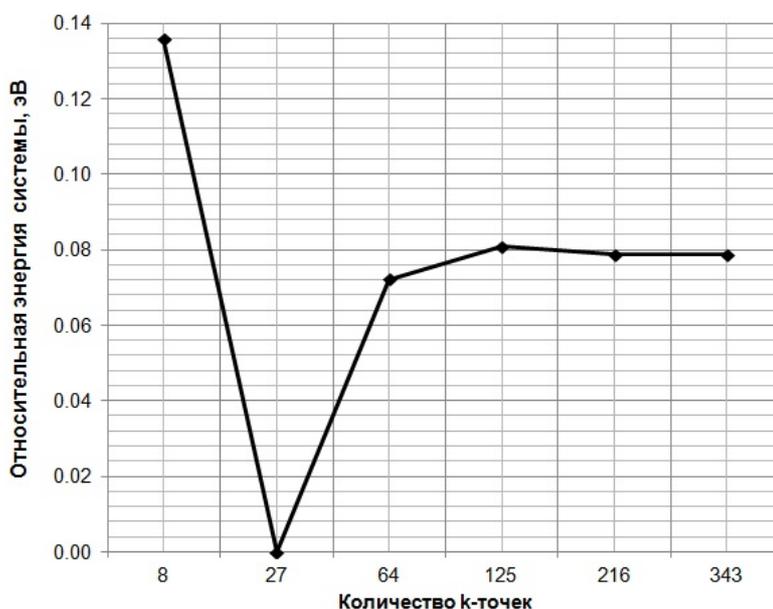


Рис. 3. Зависимость энергии системы от количества  $k$ -точек

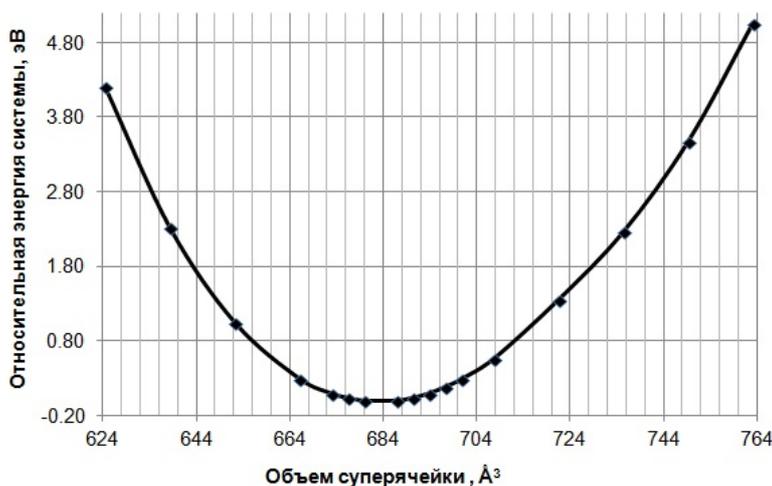


Рис. 4. Зависимость энергии системы от объема суперячейки

мы отличается незначительно. Поэтому для обоих случаев была проведена релаксация положений отдельных атомов в суперячейке до тех пор, пока результирующая сила на каждом атоме не стала меньше 0,025 эВ/Å. Было получено, что более низкой энергией обладает система с объемом 679,924 Å<sup>3</sup> (-2 % от исходного объема). После определения оптимального объема системы необходимо было найти значения параметров решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Была проведена оптимизация параметра  $c$  при постоянных значениях объема системы ( $V$ ) и отношения  $a/b$  (рис. 5). Исходные параметры были следующими:

$$a = 5,037; b = 8,037; c = 16,836 \text{ Å};$$

$$\alpha = 93,9451^\circ; \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Как видно из рис. 5, требованию минимального значения энергии системы отвечает параметр решетки  $c = 17,173 \text{ Å}$  (+2 % от ис-

ходного значения). Именно эта структура была отрелаксирована, и были получены следующие параметры:

$$a = 4,987; b = 7,957; c = 17,173 \text{ Å};$$

$$\alpha = 93,9451^\circ; \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Дальнейшее изменение параметров решетки приводит к незначительному изменению энергии (менее 0,01 эВ). Параметры решетки для цементитной области отличаются от экспериментальных данных, но незначительно:

$$a = 4,987 \text{ менее } 2\% (5,088 \text{ Å}) [13],$$

$$b = \sqrt{a^2 + c^2} = 7,957 \text{ менее } 2\% (8,118 \text{ Å}),$$

$$c = 8,197 \text{ Å менее } 1\%.$$

Для ферритной части постоянная решетки соответствует значению 2,84 Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 2,86 Å [21] и оптимальным значением согласно первопринципным расчётам 2,84 Å [22].

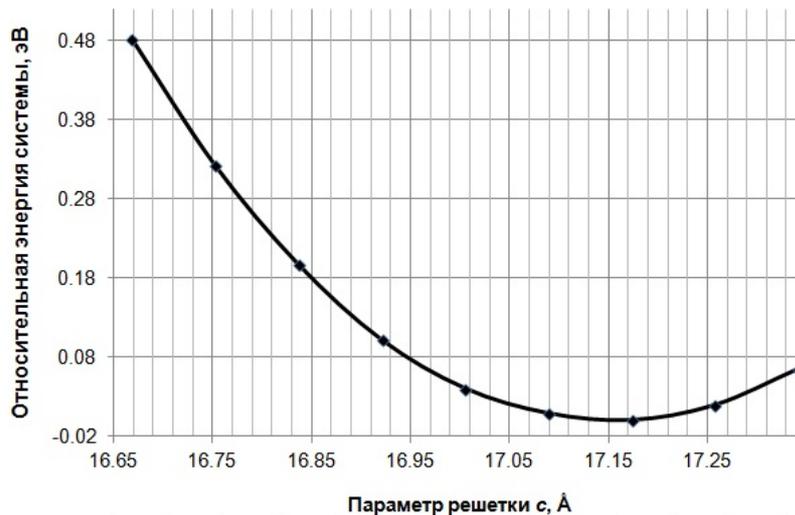


Рис. 5. Зависимость энергии системы от параметра  $c$

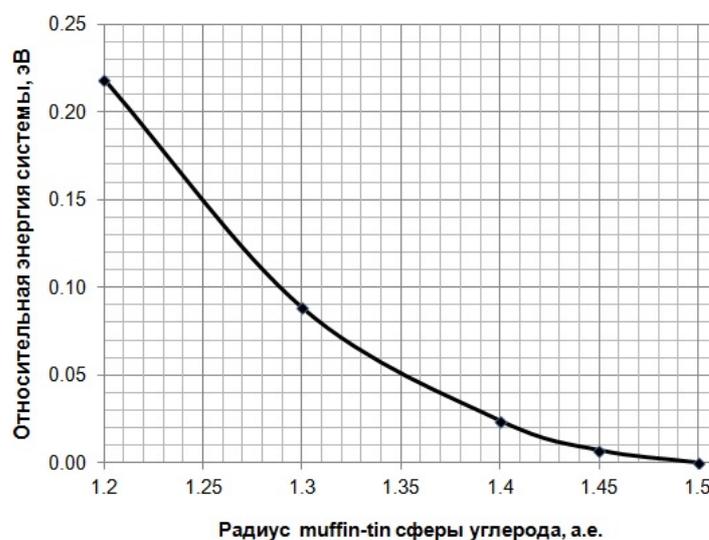


Рис. 6. Зависимость полной энергии системы от  $R_{\text{mt}}$  углерода

Таким образом, площадь границ раздела двух фаз была равна  $39,6 \text{ \AA}^2/\text{ячейку}$ .

Затем необходимо было определить оптимальный параметр muffin-tin сферы для углерода (для чистого железа уже был найден этот параметр,  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,0$  а.е. [22]). Для этого с ранее оптимизированными параметрами была получена зависимость полной энергии системы от  $R_{\text{mt}}$  углерода (рис. 6).

Из графика видно, что увеличение  $R_{\text{mt}}(\text{C})$  свыше 1,45 приводит к незначительному изменению полной энергии (менее 0,01 эВ), и, следовательно, оптимальным значением является  $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1,45$ . Тогда параметр  $R_{\text{mt}K_{\text{max}}}$ , контролирующий сходимость, равен 7,25.

После определения параметров моделирования проводилась основная релаксация положений отдельных атомов в системе в соответствии с силами Хеллмана–Фейнмана до тех пор, пока результирующая сила на каждом атоме не становилась меньше  $0,01 \text{ эВ/\AA}$ . Все это обеспечивает погрешность результатов расчетов не более 0,01 эВ.

## Определение энергии формирования границы

Одной из наиболее важных характеристик перлита является энергия формирования межфазной границы, поскольку эту величину можно измерить экспериментально, и она содержит основную информацию о процессах взаимодействия на границах раздела двух сред. Энергия формирования межфазной гра-

ницы феррит/цементит определялась соотношением [23]:

$$\gamma_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}} = \frac{E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}_3\text{C}}}{2S}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}}$  – полная энергия системы, содержащей межфазную границу феррит/цементит;  $E_{\text{Fe}}$  – полная энергия объемного кристалла феррита;  $E_{\text{Fe}_3\text{C}}$  – полная энергия объемного кристалла цементита;  $S$  – площадь межфазной границы.

Рассчитанная энергия межфазной границы феррит-цементит (4) составила  $0,594 \text{ Дж/м}^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными ( $0,700 \pm 0,300$  [24],  $0,740$  [25],  $0,500 \pm 0,360$  [26],  $0,690 \text{ Дж/м}^2$  [27]) и теоретическими значениями, полученными для ОС Багаряцкого ( $0,450$  [28],  $0,615 \text{ Дж/м}^2$  [29]).

Была также исследована зависимость среднего магнитного момента атомов железа и межплоскостного расстояния вблизи межфазной границы от номера рассматриваемой плоскости (рис. 7). Из рис. 7 видно, что наблюдается хорошая корреляция между значениями магнитного момента и межплоскостным расстоянием для атомов железа. В ферритной части магнитный момент практически не изменяется и уменьшается по мере приближения к границе раздела фаз. В цементитной области зависимость среднего магнитного момента от номера плоскости носит осциллирующий характер. Это связано с тем, что це-

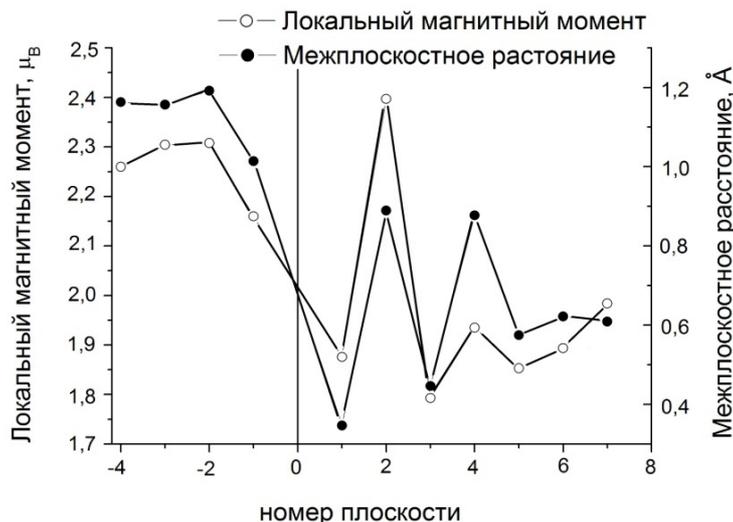


Рис. 7. Сравнение зависимостей локальных магнитных моментов Fe и расстояний между слоями атомов Fe от номера атомного слоя. Вертикальная сплошная линия показывает положение межфазной границы. Отрицательные номера плоскостей соответствуют ферритной фазе, положительные – цементитной

ментитная часть представляет собой чередование двух слоев железа и одного слоя углерода. Поскольку в межфазной области расположение атомов железа более рыхлое, то приповерхностные слои в цементитной части смещаются по направлению к границе раздела, и при этом два слоя Fe, между которыми отсутствует углерод, сближаются, а два других расходятся. Таким образом, наблюдается флуктуационное поведение межплоскостного расстояния вблизи границы относительно среднего значения.

### Заключение

В работе построена модель межфазной границы феррит/цементит с ориентационным

соотношением Исайчева. Определены оптимальные параметры моделирования данной системы, позволяющие достичь высокой точности. Вычислена энергия формирования межфазной границы, оказавшаяся равной  $0,594 \text{ Дж/м}^2$ , что находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе данными, как экспериментальными, так и теоретическими. Для магнитных моментов и межплоскостного расстояния для атомов железа в двух решетках (феррита и цементита) наблюдается хорошая корреляция: с уменьшением расстояния магнитный момент Fe уменьшается, и наоборот.

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 16-19-10252.

### Литература/References

1. Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки стали. Екатеринбург, УрО РАН, 1999. 496 с. [Smirnov M.A., Schastlivtsev V.M., Zhuravlev L.G. *Osnovy termicheskoy obrabotki stali* (Fundamentals of Heat Treatment of Steel). Ekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 1999. 496 p.]
2. Pickering F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. Applied Science Publishers, 1978. 275 p.
3. Sorby H.C. On the Application of Very High Powers to the Study of Microscopic Structure of Steel. *J. Iron Steel Inst.*, 1886, vol. 1, pp. 140–147.
4. Graef M.D., Kral M.V., Hillert M. A Modern 3-D View of an Old Pearlite Colony. *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2006, vol. 58, pp. 25–28. DOI: 10.1007/BF02748491
5. Sklyuev P.V., Pertsovskaya E.V. Susceptibility to Hairline Cracks of Heat-Resisting Steels for Pressing and Punching Tools. *Metal Science and Heat Treatment*, 1970, vol. 12, no. 3, pp. 263–264. DOI: 10.1007/BF00657819
6. Grabke H.J., Riecke E. Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels. *Materiali in Tehnologije*, 2000, vol. 34, no. 6, pp. 331–343.
7. Lee J.L., Lee J.Y. Hydrogen Trapping in AISI 4340 Steel. *Metal Science*, 1983, vol. 17, no. 9, pp. 426–432. DOI: 10.1179/030634583790420619.
8. Riecke E., Johnen B., Liesegang H., Thoms A., Reynders B., Grabke H.J. Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme des Eisens in Schwefelsäure. *Werkstoffe und Korrosion*, 1988, vol. 39, no. 11, pp. 525–533. DOI: 10.1002/maco.19880391108
9. Wei F.G., Hara T., Tsuzaki K. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal-Desorption Spectrum. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, vol. 35, no. 3, pp. 587–597. DOI: 10.1007/s11663-004-0057-x
10. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhoviykh A.V. Ab initio Modelling of the Interaction of H Interstitials with Grain Boundaries in Bcc Fe. *Molecular Physics*, 2016, vol. 114, no. 9, pp. 1502–1512. DOI: 10.1080/00268976.2015.1136439
11. Mirzoev A.A., Mirzaev D.A., Verkhoviykh A.V. Hydrogen–Vacancy Interactions in Ferromagnetic and Paramagnetic Bcc Iron: Ab initio Calculations. *Physica status solidi (b)*, 2015, vol. 252, no. 9, pp. 1966–1970. DOI: 10.1002/pssb.201451757
12. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhoviykh A.V. Hydrogen–Vacancy Interaction in Bcc Iron: Ab initio Calculations and Thermodynamics. *Molecular Physics*, 2014, vol. 112, no. 13, pp. 1745–1754. DOI: 10.1080/00268976.2013.861087
13. Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R. *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*. Springer US, 1967. 188 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-6475-5

14. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. On the Cementite Structure. *Acta Crystallographica*, 1965, vol. 19, no. 3, pp. 463–471. DOI: 10.1107/S0365110X65003602
15. Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L., Mirzaev D.A., Okishev K.Yu. On the Possible Positions of Carbon Atoms in the Cementite Lattice. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, no. 3, pp. 313–320.
16. Andrews K.W. The Structure of Cementite and Its Relation to Ferrite. *Acta Metallurgica*, 1963, vol. 11, no. 8, pp. 939–946. DOI: 10.1016/0001-6160(63)90063-4
17. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с. [Kurdyumov G.V., Utevskiy L.M., Entin R.I. *Prevrashcheniya v zheleze i stali* (Transformations in Iron and Steel). Moscow, Nauka Publ., 1977. 236 p.]
18. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО «Наука», 1993. 280 с. [Tushinskiy L.I., Bataev A.A., Tikhomirova L.B. *Struktura perlita i konstruktivnaya prochnost' stali* (Pearlite Structure and Structural Strength of Steel). Novosibirsk, Nauka Publ., 1993. 280 p.]
19. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с. [Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. *Struktura termicheskoi obrabotannoy stali* (The Structure of Heat Treated Steel). Moscow, Metallurgiya Publ., 1994. 288 p.]
20. Verkhovykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Elaboration of Atomic Model for *ab initio* Calculation of the Ferrite/Cementite Interface. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». 2014, т. 6, № 2. С. 49–55. [*Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2014, vol. 6, no 2, pp. 49–55.]
21. Эмсли Дж. Элементы: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с. [Emsley J. *The Elements*. Oxford, Clarendon Press, 1991. 251 p.]
22. Урсаева А.В., Рузанова Г.Е., Мирзоев А.А. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа. Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2010, № 9, вып. 2. С. 97–101. [Ursaeva A.V., Ruzanova G.E., Mirzoev A.A. (Selection of Optimal Parameters for Formation the Most Accurate Model of Bcc Iron). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2010, no. 9, issue 2, pp. 97–101. (in Russ.)]
23. Finnis M.W. The Theory of Metal-Ceramic Interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, vol. 8, no. 32, pp. 5811–5836. DOI: 10.1088/0953-8984/8/32/003
24. Kramer J.J., Pound G.M., Mehl R.F. The Free Energy of Formation and the Interfacial Enthalpy in Pearlite. *Acta Metallurgica*, 1958, vol. 6, no. 12, pp. 763–771. DOI: 10.1016/0001-6160(58)90051-8
25. Martin J.W., Doherty R.D., Cantor B. *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge University Press, 1997. 427 p.
26. Kirchner H.O.K., Mellor B.G., Chadwick G.A. A Calorimetric Determination of the Interfacial Enthalpy of Cu–In and Cu–Al Lamellar Eutectoids. *Acta Metallurgica*, 1978, vol. 26, no. 6, pp. 1023–1031. DOI: 10.1016/0001-6160(78)90052-4
27. Li C.Y., Blakely J.M., Feingold A.H. Mass Transport Analysis for Ostwald Ripening and Related Phenomena. *Acta Metallurgica*, 1966, vol. 14, no. 11, pp. 1397–1402. DOI: 10.1016/0001-6160(66)90159-3
28. Zhang X., Hickel T., Rogal J., Fähler S., Drautz R., Neugebauer J. Structural Transformations Among Austenite, Ferrite and Cementite in Fe–C Alloys: A Unified Theory Based on *ab initio* Simulations. *Acta Materialia*, 2015, vol. 99, pp. 281–289. DOI:10.1016/j.actamat.2015.07.075
29. Ruda M., Farkas D., Garcia G. Atomistic Simulations in the Fe–C System. *Computational Materials Science*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 550–560. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.11.020

**Верховых Анастасия Владимировна**, инженер кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [verkhovykhav@susu.ru](mailto:verkhovykhav@susu.ru).

**Окишев Константин Юрьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [okishevki@susu.ru](mailto:okishevki@susu.ru).

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [mirzoevaa@susu.ru](mailto:mirzoevaa@susu.ru).

**Мирзаев Джалал Аминулович**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [mirzaevda@susu.ru](mailto:mirzaevda@susu.ru).

*Поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.*

DOI: 10.14529/met170104

## AB INITIO MODELLING OF THE FERRITE/CEMENTITE INTERFACE

**A.V. Verkhovyykh**, [verkhovykhav@susu.ru](mailto:verkhovykhav@susu.ru),

**K.Yu. Okishev**, [okishevki@susu.ru](mailto:okishevki@susu.ru),

**A.A. Mirzoev**, [mirzoevaa@susu.ru](mailto:mirzoevaa@susu.ru),

**D.A. Mirzaev**, [mirzaevda@susu.ru](mailto:mirzaevda@susu.ru)

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

The article presents results of first-principles modelling of the ferrite/cementite interface with the Isaichev orientation relationship. Periodicity and close arrangement of the atoms in the two arrays (ferrite and cementite) for this orientation relationship indicates that the surface has low formation energy. Structural model of the interface was developed. The best conjugation of the two lattices is provided when the (101)<sub>c</sub> plane consisting of iron atoms in S-type positions is located at the interface. The supercell selected for *ab initio* modelling contained 64 atoms: 56 iron (28 in both ferrite and cementite parts) and 8 carbon atoms (in the cementite part). Simulation was performed in the framework of density functional theory method of the full-potential linearised augmented-plane wave with generalised gradient approximation in WIEN2k package. The optimum parameters of the system simulation were selected and volume optimization of structure was carried out. Calculated formation energy of ferrite/cementite interface is 0.594 J/m<sup>2</sup>, which is in good agreement with both the theoretical and experimental data. There is a good correlation between the values of the magnetic moment and the interplanar distance for the iron atoms at the interface. Magnetic moment of iron atoms decreases with decreasing distance.

*Keywords: ab initio modelling; cementite; ferrite; interface; WIEN2k.*

*Received 15 December 2016*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

*Ab initio* моделирование межфазной границы феррит/цементит / А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 35–43. DOI: 10.14529/met170104

### FOR CITATION

Verkhovyykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. *Ab Initio* Modelling of the Ferrite/Cementite Interface. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 35–43. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170104