УДК 669

Канд. фіз.-мат. наук А. В. Недоля[1], д-р техн. наук В. Ю. Ольшанецький[2]

[1] Запорізький національний університет, [2] Запорізький національний технічний університет;
м. Запоріжжя

ОЦІНКА ЕНЕРГІЙ ГЦК- ГРУПИ АТОМІВ СИСТЕМИ Fe-Ni-C

Методом молекулярної динаміки оцінено енергетичний стан елементарної ГЦК гратки системи Fe-Ni-C в залежності від розташування домішкових атомів упровадження та заміщення. Розрахунки показують, що положення атома вуглецю як домішки впровадження, внаслідок зміни симетрії кристала, безпосередньо генерує енергетично вигідні позиції атома нікелю і формує умови для утворення нанокристалітів та подальшого зростання кристалів нової фази. Встановлено, що поведінка домішкових атомів обумовлює формування на вільних поверхнях первинних кластерів та нанокристалітів.

Ключові слова: *ГЦК гратка, домішки впровадження та заміщення, поверхнева енергія, метод молекулярної динаміки, октаедричне міжвузля.*

Згідно з сучасними уявленнями, виникнення кристалів нової формації є процесом утворення в обмеженій частині об'єму різноманітних зародків фаз, віддалених від оточуючого середовища межами поділу [1–4]. Такий процес можна розділити на два етапи: утворення центрів кристалізації (зародків), подальше їх зростання з утворенням зерен кристалічної фази, що обмежені поверхнями, що відповідають кристало-геометричним принципам Кюрі-Гіббса. Самодовільний процес кристалізації може здійснюватися лише в тому випадку, якщо зменшується загальна вільна енергія системи. Зазвичай процес кристалізації відбувається нижче температури рівноваги принаймні двох фаз, і є не тільки об'ємним процесом, пов'язаним зі зміною об'ємної складової вільної енергії Гіббса $\Delta G_н$, але й суттєво пов'язаний з властивостями межі поділу новоутворених кристалічних частинок з оточуючим середовищем. Зміна вільної енергії, що пов'язана з утворенням поверхні ΔG_y, є додатною та протидіє процесу фазового переходу [5]. Крім цього, зміна вільної енергії пов'язана ще з деформацією зародків при фазовому перетворенні ΔG_d. Тому загальна зміна вільної енергії при появі будь-якого зародку становить:

$$\Delta G = -\Delta G_н + \Delta G_y + \Delta G_d . \qquad (1)$$

Останній член дає суттєвий внесок при утворенні кристалічної фази всередині твердої фази, якщо є значна різниця у питомих об'ємах, тому у випадку утворення кристалічної речовини з рідкого чи газового середовища ним часто нехтують. Зміна об'ємної складової вільної енергії при утворенні одного моля кристалічної фази з розчину становить:

$$\Delta G_н = RT \ln Z, \qquad (2)$$

де $Z = P_k / P_c$ – відношення тиску Вульфа у кристалі ($P_к$) до тиску середовища (P_c), R – газова стала.

Останні експериментальні дослідження групи Н. Соммердіка вказують на існування проміжного процесу в рості кристала – довільного кластероутворення в середовищі без фактичного утворення зародку, зростання та послідовної самоорганізації кластерних груп у кристалічну фазу [6–7].

Але у випадку утворення кластерів нової фази з розміром, що відповідає об'єму елементарної комірки, замість статистичного підходу використовується молекулярно-кінетичний підхід, за яким розмір критичного зародку визначається з умови рівності протилежних потоків атомів відносно будь-якої поверхні такого роду нанокристалу [8–11].

Треба зауважити, що кристалоутворення може реалізовуватися і без наявності великого пересичення внаслідок фізичних змін в локальному об'ємі через присутність розчинних елементів із-за наявності нано- та мікроліквації [12], яка обумовлена існуванням градієнтів концентрації, що виникають під час пришвидченої кристалізації. Наноліквацийні процеси можна розглядати як зміни у найближчому (першому та другому) кластерному оточенні певного атому речовини, які при сприятливих умовах приводять до подальшого впорядкування фази. Ці фізичні зміни в локальному об'ємі можуть стимулювати подальші процеси кристалоутворення і впливати на поведінку домішок у багатокомпонентних системах.

Більшість сучасних досліджень присвячено вивченню особливостей процесів зародкоутворення [13–14]. При цьому дослідження початкової стадії формування зародку кристала до сьогодні є проблематичним унаслідок швидкоплинності процесу, хоча існування кластерів в рідкий і навіть газоподібній фазах опосередковано підтверджується [15]. Тому моделювання таких процесів з перших принципів є актуальною задачею, якій

[*] *В роботі брала участь студентка 5 курсу Запорізького національного університету Н.В. Бондаренко*

© А. В. Недоля, В. Ю. Ольшанецький, 2014

приділяється особлива увага при вивченні можливих конфігурацій та форм нанокристалів конденсованої фази [16–17], які підтверджуються експериментально [18].

Енергетична оцінка кластерного оточення атома вуглецю в ГЦК комірці Fe-Ni-C

У роботі на прикладі елементарної комірки досліджували енергетичні передумови формування нової фази без зовнішнього впливу при зміні положення домішок впровадження та заміщення. Об'єктом дослідження обрано елементарну ГЦК комірку системи Fe-Ni-C з одним атомом вуглецю в октаедричному міжвузлі (октапорі) та з одним або двома атомами нікелю як домішок заміщення.

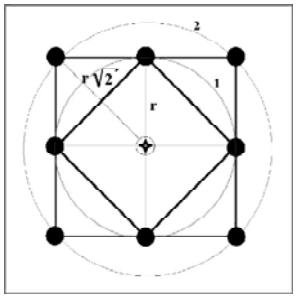

Рис. 1. Схема віртуальних координаційних сфер ГЦК гратки: в центрі атом вуглецю

Таку систему умовно визначали як квазістабільну і враховували сумарне значення можливих потенціалів взаємодії між атомами ГЦК системи при зміні їх координат або заміні атома одного сорту на інший. Для більшої адекватності результатів у розрахунках переважно оцінювалися, виходячи з перших принципів різниці енергій між станами, а не тільки їх абсолютні значення [19]. Вибір саме ГЦК гратки пов'язаний з тим, що подібна макроскопічна система добре вивчена і це спрощує інтерпретацію результатів.

Ґратка містить дві сфери кластерного оточення атома впровадження (С) вузловими атомами гратки (Fe або Ni) і при цьому всі атоми, крім атома вуглецю, розташовані на поверхні елементарної комірки (рис. 1), що обумовлює її симетричний вплив. Відмінність цих двох кластерних шарів підтверджена розрахунками енергетичного стану ГЦК гратки, в якій при поступовому заміщенні всіх атомів Fe на атоми Ni спостерігається різний кут нахилу змін енергій гратки в першому та другому кластерному оточенні (рис. 2).

Також розрахунки вказують на наявність більшого на 48 % потенційного бар'єру для системи Ni-C порівняно з Fe-C, що можна пояснити різницею між розмірами октапор, які утворюють атоми заліза та нікелю. Результати розрахунків також опосередковано пояснюють аустенітоутворювальні властивості нікелю.

Конфігурації положень атома нікелю в ГЦК комірці

Атом вуглецю в центральній октапорі

Для визначення можливих положень атомів нікелю, їх позиції (вузли) в ГЦК комірці для зручності були пронумеровані (рис. 3, таблиця 1). Аналіз можливих станів атому нікелю проводився як з міркувань симетрії кристалу, так з підрахунків внутрішньої енергії системи методом молекулярної механіки з перших принципів при зміні координати атома. Всі підрахунки здійснювалися при кімнатній температурі (T = 300 K). Для зручності параметр гратки обирався рівним a_γ = 0,36 нм. Внаслідок центральної симетрії кристала за нульове значення довжини траєкторії обиралося положення, коли атом вуглецю знаходився в центрі ГЦК комірки в октаедричному міжвузлі. Враховуючи, що розрахунки з квантово-механічних принципів є більш громіздкими, а молекулярні розрахунки мають меншу точність, проводили в основному якісні порівняння енергії системи за різницями внутрішньої енергії.

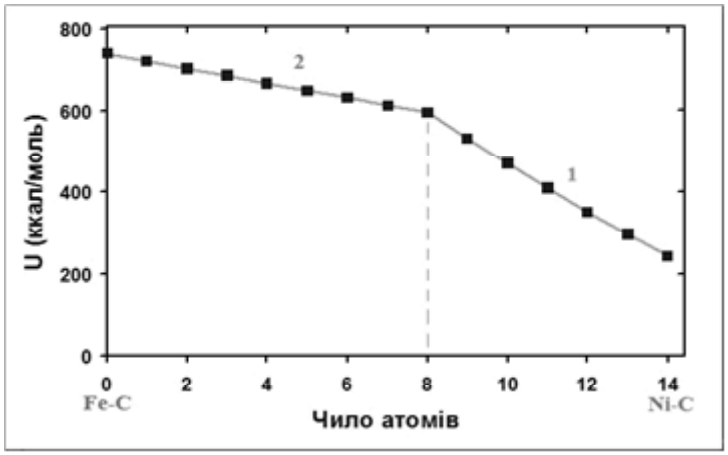

Рис. 2. Енергія ГЦК комірки системи Fe-C при послідовному заміщенню атомів Fe атомами Ni:
0 – відповідає всім атомам заліза; *14* – всім атомам нікелю

Таблиця 1 – Умовні позначення позицій атомів в ГЦК гратці

Координати атома	Позначка	Координати атома	Позначка
[[011]]	1	[[110]]	8
[[001]]	2	[[½ ½ 1]]	9
[[101]]	3	[[0 ½ ½]]	10
[[111]]	4	[[½ 0 ½]]	11
[[010]]	5	[[½ ½ ½]]	12
[[000]]	6	[[½ 1 ½]]	13
[[100]]	7	[[½ ½ 0]]	14

Розташування атома вуглецю в центрі ГЦК комірки (центральній октапорі (ЦО)) визначає існування двох відмінних з точки зору симетрії можливих положень атома нікелю як домішки заміщення: 1) положення 1…8, що відповідають площинам типу (002) другій сфері кластерного оточення; 2) положення 9…14, що відповідають площинам типу (111) першої сфери кластерного оточення (рис. 3). Енергія ГЦК гратки при розташуванні атома нікелю в цих сферах відрізнялася на 6 %.

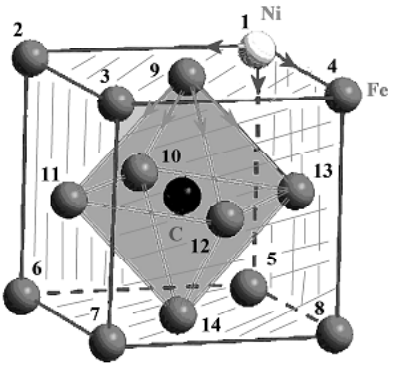

Рис. 3. Можливі варіанти розташування атома Ni (світла куля) в ГЦК гратці, коли атом вуглецю (темна куля) знаходиться в центральній октапорі: (002) – штрихована область, (111) – сіра область

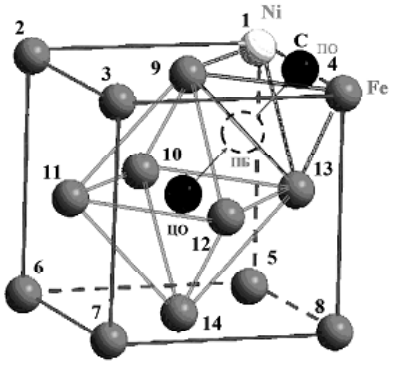

Рис. 4. Схема нумерації можливих положень атома нікелю в ГЦК гратці системи Fe-Ni-C

У зв'язку з тим, що в ГЦК комірці, крім атома Ni, містить атом вуглецю, було визначено зміну енергетичного стану комірки при зміні положення атома вуглецю в напрямку типу <011> на центрі ребра куба в незавершену поверхневу октапору (ПО) внаслідок впливу поверхневих факторів (рис. 4–5). При цьому оцінка змін енергії гратки здійснювалася за трьома критеріями:

$$\Delta_1 = U_{ПБ} - U_{ЦО},$$

$$\Delta_2 = U_{ЦО} - U_{ПО},$$

$$\Delta_3 = U_{ПБ} - U_{ПО} = \Delta_1 + \Delta_2, \qquad (3)$$

де Δ_1 – приріст енергії (на потенційному бар'єрі), Δ_2 – виграш енергії (через вплив поверхні), Δ_3 – енергетична перевага (стану на поверхні над станом на потенційному бар'єрі), $U_{ЦО}$ – енергія гратки, коли атом вуглецю знаходиться в центральній октапорі, $U_{ПБ}$ – енергія гратки, коли атом вуглецю знаходиться в положенні максимуму потенційного бар'єру в напрямку <011>, $U_{ПО}$ – енергія ґратки, коли атом вуглецю знаходиться на поверхні всередині ребра (в незавершеній поверхневій октапорі (ПО)).

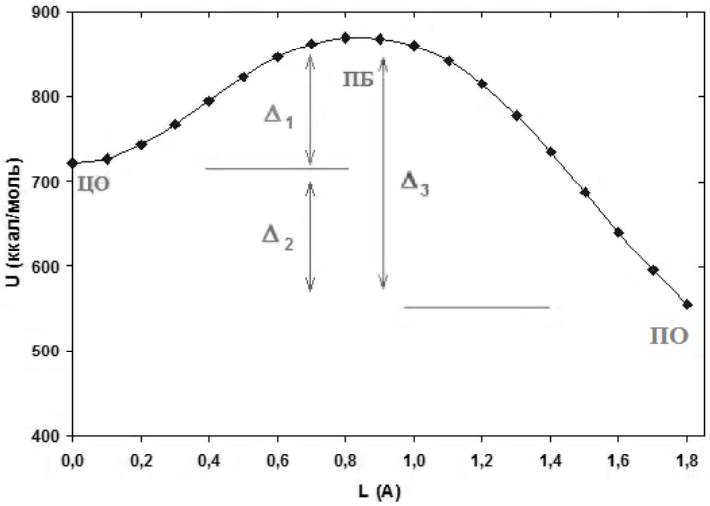

Рис. 5. Енергія елементарної комірки системи Fe-Ni-C при зміні положення атома вуглецю з центральної октапори до поверхневої в напрямку <011>

Отримана залежність показує, що зміна положення атома вуглецю більш суттєво впливає на зміну енергії в ГЦК комірці, ніж атома Ni: в положенні максимуму потенційного бар'єру (ПБ) енергія збільшувалася на 20,5 %, а в поверхневій октапорі – зменшувалася на 23 %. Це пов'язано зі зміною центральної симетрії ґратки, коли атом вуглецю розташований у центрі, на осьову симетрію, коли атом вуглецю рухається в напрямку <011>.

Такий суттєвий вплив положення атома вуглецю на енергію ГЦК ґратки стає визначальним для можливих енергетичних станів при зміні конфігурації розташування атома нікелю. У зв'язку з цим було оцінено енергетичні зміни ГЦК ґратки для випадків, коли атом вуглецю знаходиться на максимумі потенційного бар'єру, а також у випадках, коли атом вуглецю розташований у поверхневій незавершеній октапорі.

Атом вуглецю в положенні максимуму потенційного бар'єру

У випадку, коли атом вуглецю розташований у положенні максимуму потенційного бар'єру (пунктирна область на рис. 4), оцінювався приріст енергії ґратки Δ_1. Розрахунки вказують на існування чотирьох можливих значень висоти потенційного бар'єру, який повинен подолати атом вуглецю, що до цього знаходився в центрі ГЦК комірки в октапорі, в залежності від позицій атома Ni. Значення розрахованих енергій ґратки наведені в таблиці 2. Умовні позначення приросту енергії такі: *a* – атом Ni в положенні 1 або 4 (позначення в таблиці 1); *b* – атом Ni в положеннях 2, 3, 5÷9 та 13; *c* – атом Ni в положенні 10 або 12; *d* – атом Ni в положенні 11 або 14 (рис. 6). Ці позиції обумовлюють зміни енергетичного стану ГЦК ґратки при зміні конфігурації розчинних атомів і містять відносні характеристики енергії системи за параметром Δ_1.

У межах одного енергетичного стану положення атому нікелю мало впливає на приріст енергії ГЦК ґратки: він не перевищував 0,3 % і становив 0,08 еВ або ~ 62 К на один атом. Між станами приріст енергії при зміні положення атома Ni становив 2÷6 %, що відповідало змінам енергії від 0,4÷1,6 еВ. Оцінка висоти потенційного бар'єру показує, що у випадку розташування атома Ni в позиції 1 або 4 (*a*), вона буде найменшою і становитиме ~ 6,4 еВ, а в конфігурації 11=14 – найбільшою ~ 8 еВ (*d*). Запис типу 11=14 означає однакове значення енергій ґратки, коли атом нікелю знаходиться в позиції 11 або 14.

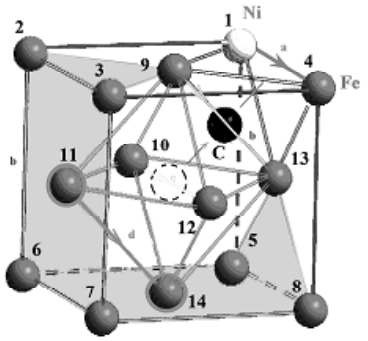

Рис. 6. Можливі області розташування атома нікелю, що відрізняються впливом на енергію ГЦК ґратки (Δ_1): *a*; *b*; *c*; *d*

Таким чином позиція атома нікелю в ГЦК ґратці Fe-Ni-C суттєво (на 20 %) впливає на висоту енергетичного бар'єру на шляху руху атома вуглецю на поверхню в напрямку <011> і посилює вплив поверхневих факторів. Це створює енергетичні передумови руху атомів вуглецю до поверхні саме в напрямку розташування атома нікелю (в напрямку порушення симетрії ГЦК ґратки). Але в зв'язку з тим, що положення атома вуглецю на максимумі потенційного бар'єру є нестійким, викликає інтерес оцінка енергії більш стійкого стану вуглецю на грані в незавершеній поверхневій октапорі.

Атом вуглецю у поверхневій октапорі

При подальшому русі атома вуглецю на поверхню (у незавершену октапору) (рис. 4) енергетичний стан ГЦК комірки системи Fe-Ni-C також змінюється. Кількість відмінних значень виграшу енергії (Δ_2) ГЦК ґратки зменшується до трьох: *a*, *b*, *cd* – порівняно з енергією ґратки, коли вуглець знаходиться у центральній октапорі (таблиця 3) (рис. 7–1); а енергетичної переваги (Δ_3): *a*, *bd*, *c*, порівняно з енергією ґратки, коли атом вуглецю знаходиться у положенні максимуму потенційного бар'єру (таблиця 3) (рис. 7–2).

При цьому внаслідок більш енергетично вигіднішого положення атомів вуглецю в поверхневій октапорі стан максимального зниження його енергії відповідав конфігурації атома нікелю *a* (1=4), де воно становило 36 %. Це означає, що конфігурація Ni-C на поверхні (ребрі) ГЦК комірки заліза є більш енергетично вигідною для атома вуглецю, ніж інші положення атома Ni.

Таблиця 2 – Енергія ґратки при різних положеннях атомів вуглецю та нікелю

С в ЦО	№	U (ккал/моль)	С на ПБ	Позиції	U (ккал/моль)	С в ПО	Позиції	U (ккал/моль)
1÷8	I	721,4	1=4	*a*	869,1	1=4	*a*	554,9
			2=3=5=8	*b*	879,4	2=3=5=8	*b*	584,1
			6=7	*b*	879,8	6=7	*b*	584,1
9÷14	II	666,1	9=13	*b*	825,9	9=13	*b*	527,9
			10=12	*c*	841,1	10=12	*cd*	556,3
			11=14	*d*	850,8	11=14	*cd*	557,1

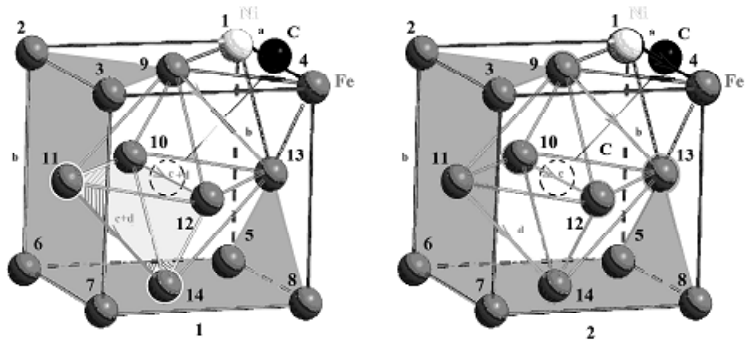

Рис. 7. Можливі позиції атому нікелю (світла кулька) що впливають на зміну енергії ГЦК ґратки при положенні атома вуглецю на ребрі (темна кулька), за значеннями: 1 – виграшу енергії Δ_2, 2 – енергетичної переваги Δ_3

Таблиця 3 – Зміна енергії ґратки при різних положеннях атомів C та Ni

Позиція Ni	Δ_1 (ккал/моль)	Позиції	Δ_2 (ккал/моль)	Позиції	Δ_3 (ккал/моль)	№
1=4	147,7	*a*	166,5	*a*	314,2	*a*
2=3=5=8	158,0	*b*	137,3	*b*	295,3	*bd*
6=7	158,4	*b*	137,2	*b*	295,7	*bd*
9=13	159,9	*b*	138,2	*b*	298,0	*bd*
10=12	175,0	*c*	109,8	*cd*	284,8	*c*
11=14	184,7	*d*	109,0	*cd*	293,6	*bd*

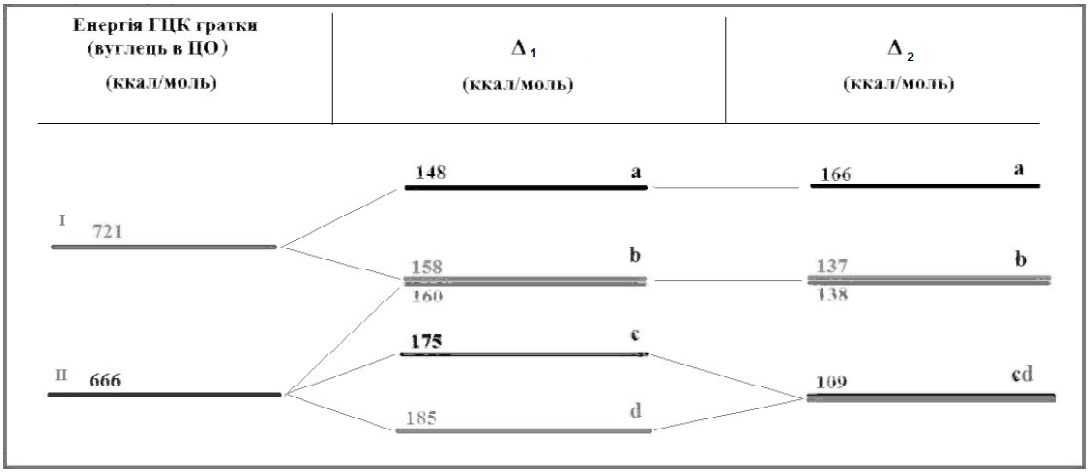

Рис. 8. Розщеплення змін енергії ГЦК комірки за приростом Δ_1 та виграшем Δ_2 при зміні положень атомів Ni та C

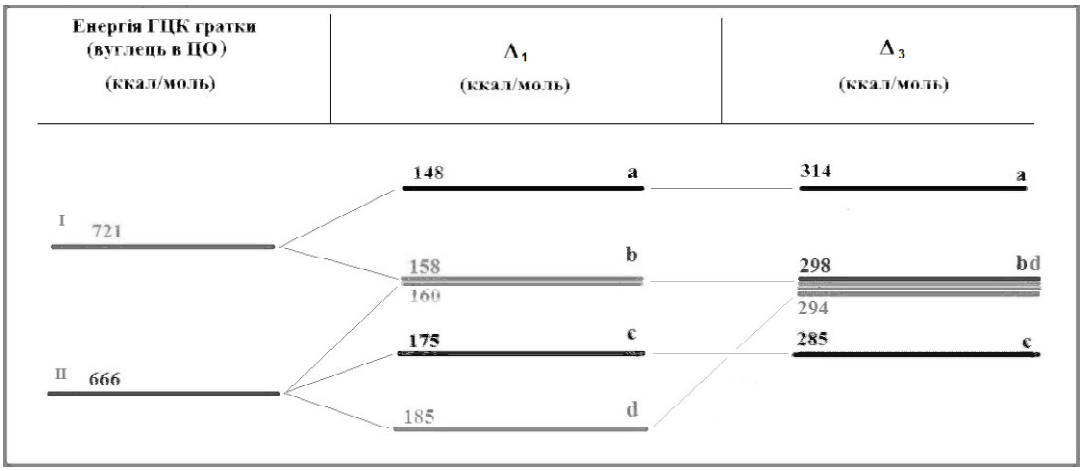

Рис. 9. Розщеплення змін енергії ГЦК комірки за приростом Δ_1 та перевагою Δ_3 при зміні положень атомів Ni та C

За такого розташування також є найменшою величина потенційного бар'єру порівняно з максимальною для конфігурації 11=14, що утворює додаткові умови до дрейфу атома вуглецю до поверхні, де розташовано атом нікелю. Певна нестійкість енергетичного варіанту *d* розташування атома нікелю пов'язана з його віддаленістю від атома вуглецю. Загальна картина розщеплення станів ГЦК ґратки за приростом енергії Δ_1, енергетичним виграшем Δ_2 та енергетичною перевагою Δ_3 від зміни позицій атомів Ni та C наведено на рис. 8–9.

Характер розщеплення вказує на певну дискретність можливих змін енергії залежно від розташування атома Ni та C у ГЦК ґратці, що виявляється як у зміні симетрії ГЦК гратки, так і в прояві властивостей атомів та особливостях їх дифузійно-дрейфових рухів. Це може бути визначальним при формуванні нової фази і створювати термодинамічні умови її стійкого зростання, тому що стан з мінімумом енергії є енергетично привабливим для інших атомів нарощувати структуру в цій ділянці ґратки. У такому випадку процес зростання нової фази може мати ступінчастий характер: 1) створюються конфігураційні умови в розташуванні розчинних атомів, що відповідають мінімуму енергії; 2) стає більш суттєвим вплив поверхневих факторів, що виявляються в мінімумі поверхневої енергії; 3) після накопичення внаслідок цього впливу біля поверхні додаткових атомів, збільшується об'єм фази та стає відчутною деформаційна складова в енергії. Далі цей процес повторюється, а такі кластерні утворення множаться до встановлення умов рівноваги між старою і новою фазами.

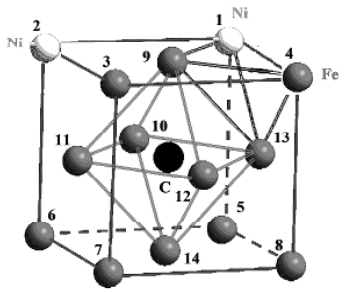

Рис. 10. Загальний вигляд ГЦК ґратки з двома атомами нікелю (стан 1, 2)

Конфігурації положень двох атомів нікелю в ГЦК комірці Fe-Ni-C

Оцінка симетричних конфігурацій коли атом вуглецю у центрі ґратки

У випадку, коли ГЦК ґратка містить два атоми нікелю (рис. 10), енергетична картина стає більш складною. Аналіз можливого попарного розташування атомів нікелю в ГЦК ґратці у випадку, коли атом вуглецю розташований у центральній октапорі показує, що повинно існувати сім різних конфігурацій відповідно до симетрії кристалу які умовно можна позначити грецькими літерами α, β, γ, δ, ε, ζ та η (таблиця 4).

Запис 1,2 = 1,4 означає, що позиція пари атомів нікелю в положеннях 1 та 2 є аналогічною за симетрією позиції пари 1 та 4. Аналіз усіх позицій пар атомів нікелю показав, що згідно з енергетичним станом елементарної комірки, сім конфігурацій зменшуються до можливих трьох *I*, *II* та *III* (таблиця 5), внаслідок близьких значень енергій (відхилення не перевищує 0,4 %).

Конфігурація *I* містить різні варіанти розташування двох атомів нікелю всередині октаедру (перша сфера кластерного оточення вуглецю), що утворюють атоми на центрах граней. Конфігурація *II* – це різні варіанти положень атомів нікелю, де один з них знаходиться на зовнішньому кубі (2-га сфера), а інший – на октаедрі (1-ша сфера). Конфігурація *III* відображає різні варіанти положень пари атомів нікелю у вершинах зовнішнього кубу ГЦК гратки (друга сфера кластерного оточення атому вуглецю). Різниця значень енергій між конфігураціями становила: *I–II* – 8,8 %; *I–III* – 18,6 %; *II–III* – 8,6 %.

Оцінка приросту енергії Δ_1

Ситуація суттєво змінюється, коли атом вуглецю займає положення в максимумі потенційного бар'єру (ПБ). В цьому випадку центральносиметрична ГЦК гратка має несиметричну діагональну складову у напрямку типу <011>. Це призводить до утворення максимальної кількості різних конфігурацій пар атомів нікелю, що мають різний приріст енергії кристалічної комірки на потенційному бар'єрі і які за різницею з енергією ґратки, коли атом вуглецю розташований у центральній октапорі, можна умовно позначити через *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* та *J*, що схематично утворюють розщеплення приросту енергії Δ_1 ГЦК гратки відносно положень 2-х атомів Ni та атома C (рис. 11).

Таблиця 4 – Симетричних позицій пар атомів Ni в ГЦК ґратці Fe

Конфігурації пар атомів Ni	№
1,2=1,4=2,3=3,4=1,5=5,8=4,8=5,6=6,7=7,8=2,6=3,7	α
9,13=9,10=9,12=9,11=11,14=12,14=13,14=10,14=10,11=10,13=12,13=11,12	β
9,14=11,13=10,12	γ
1,13=4,13=5,13=8,13=1,9=4,9=2,9=3,9=2,11=3,11=6,11=7,11=6,14=7,14=5,14=8,14=2,10= = 1,10=6,10=5,10=3,12=4,12=7,12=8,12	δ
1,3=2,4=1,8=4,5=5,7=6,8=1,6=2,5=3,8=4,7	ε
1,7=4,6=2,8=3,5	ζ
6,13=7,13=5,11=8,11=1,11=4,11=2,13=3,13=6,12=5,12=2,12=1,12=7,10=8,10=3,10=4,10= = 3,14=4,14=2,14=1,14=6,9=7,9=5,9=8,9	η

Таблиця 5 – Значення енергій ГЦК гратки в залежності від позицій двох атомів Ni та атому С

Символ С в ЦО	U (ккал/ моль)	№	Еквівалентні позиції 2-ох Ni та С на ПБ	С на ПБ U (ккал/ моль)	С в ПО U (ккал/ моль)
γ	592,8	I	11,13=9,14	779,8	483,8
			10,12	785,2	511,2
β	594,9	I	9,13	757,1	456,7
			9,10=9,12=12,13=10,13	772,2	485,1
			13,14=9,11	781,9	485,9
			2,14=3,14	833,0	539,7
			10,14=12,14=11,12=10,11	797,0	514,3
			11,14	806,7	515,1
η	647,8	II	6,13=7,13=6,9=7,9=5,9=8,9	808,5	510,5
			1,12=4,10	811,9	509,6
			1,14=4,14=1,11=4,11	821,8	510,5
			2,12=3,10=5,12=8,10	823,2	538,8
			6,12=7,10	823,7	538,9
			8,11=5,11=2,13=3,13	833,0	539,7
	650,2	II	1,9=4,9=1,13=4,13	799,2	483,7
			2,9=3,9=5,13=8,13	810,5	512,9
			1,10=4,12	814,3	512,0
			2,10=3,12=5,10=8,12	825,6	541,2
			6,10=7,12	826,0	541,2
			2,11=3,11=5,14=8,14	835,3	542,1
			6,11=7,11=6,14=7,14	835,7	542,1
α	703,3	III	1,4	842,4	508,5
			1,2=3,4=1,5=4,8	851,5	537,7
			2,3=5,8	861,8	566,9
			2,6=3,7=5,6=7,8	862,2	566,9
			6,7	862,6	567,0
ε	703,0	III	1,8=4,5=2,4=1,3	851,2	537,4
			1,6=4,7	851,7	537,5
			3,8=2,5	861,5	566,6
			5,7=6,8=2,7=3,6	861,9	566,7
ζ	703,0	III	1,7=4,6	851,7	537,5
			2,8=3,5	861,5	566,6

Внаслідок певної відмінності в значеннях цього приросту має місце також локальне енергетичне розщеплення деяких рівнів на підрівні: C – на C_1, C_2, C_3; D – на D_1, D_2, D_3; E – на E_1, E_2, різниця між якими не перевищувала 2,5 % в межах рівня. Поточна відмінність між енергетичними рівнями складала 4÷12 %, а максимальна різниця складала 71 %.

Така суттєва залежність висоти потенційного бар'єру від положень пари атомів нікелю в ГЦК ґратці вказує на суттєвий їх вплив на енергетичний стан системи, чим створюються енергетичні умови до переважного руху атома вуглецю з центральної октапори до поверхні у напрямку такої пари атомів нікелю. Тобто покращуються енергетичні умови для дрейфу атома вуглецю в напрямку меншого значення висоти потенційного бар'єру за рахунок несиметричного впливу розчинних елементів.

Таким чином, завдяки асиметрії розташування розчинних елементів як домішок заміщення, що реалізується вирадково, виникає дрейфова складова для домішки впровадження і створюються додаткові умови для подальшого зростання нанокластеру, що містить ці розчинні, за рахунок зміни його енергетичного стану.

Оцінка виграшу енергії Δ_2 *та енергетичної переваги* Δ_3

Вихід атому вуглецю на середину ребра (до поверхневої октапори) суттєво змінює картину розподілу можливих значень виграшу енергії Δ_2 в ГЦК гратці в залежності від положення пари атомів нікелю – спостерігається зменшення кількості цих значень до шести за рахунок об'єднань рівнів та підрівнів в нові конфігурації, якщо розглядати енергетичну перевагу по відношенню до енергії гратки з атомом вуглецю в центрі, а саме: A, B, CD_1, ED_{23}, FGH та J (рис. 11).

Послідовна різниця змін енергій між станами становила 18÷48 %. Максимальна різниця досягала 253 %. У межах енергетичних станів різниця змін енергій не перевищувала 0,6÷2,3 %.

Найбільший енергетичний виграш для атома вуглецю відповідав конфігурації A пари атомів нікелю 1,4 (рис. 12), що розташована разом з атомом вуглецю на середині грані; найменший виграш – конфігурації J (2,14=3,14) на протилежному боці від атома вуглецю. Таким чином існує суттєва енергетична перевага у напрямку руху атома вуглецю до поверхні ГЦК ґратки, де розташована пара атомів нікелю.

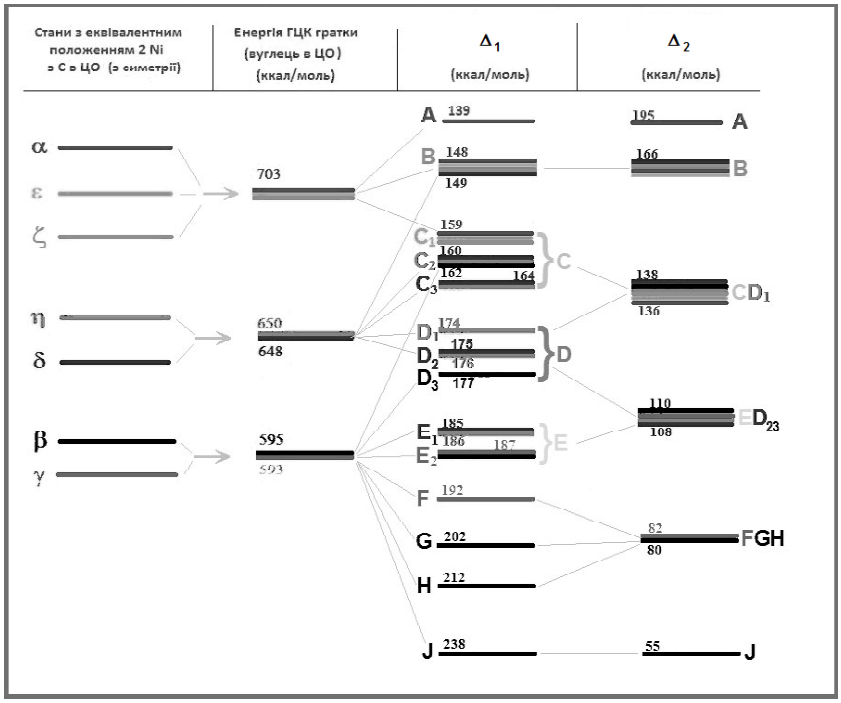

Рис. 11. Схема енергетичного розщеплення в ГЦК комірці за приростом Δ_1 та виграшем енергії Δ_2 при зміні положень 2-х атомів нікелю та атома вуглецю

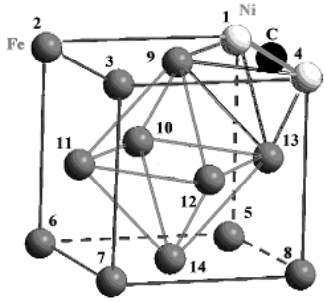

Рис. 12. Конфігурація пари атомі нікелю 1,4 з вуглецем на поверхні

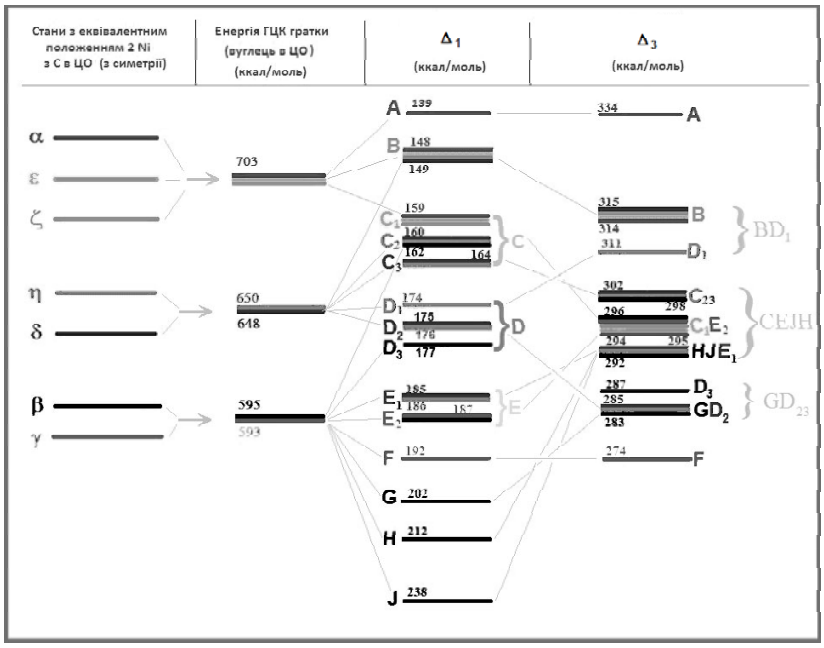

Рис. 13. Схема енергетичного розщеплення в ГЦК комірці за приростом Δ_1 та енергетичною перевагою Δ_2 при зміні положень 2-х атомів нікелю та атома вуглецю

Тенденція зменшення енергетичних станів змін енергій ГЦК ґратки залежно від положення пари атомів нікелю має місце і при розрахунках енергетичної переваги Δ_3, коли зміна енергії оцінювалася порівняно з енергією ґратки на максимумі потенційного бар'єру (рис. 13).

Суттєвою відмінністю оцінки цього параметру є те, що визначається енергетична доцільність для атома вуглецю, що знаходиться на максимумі потенційного бар'єру «обрати» найбільш енергетично вигідний варіант свого руху, що відповідає максимальному зменшенню енергії, тобто рух у напрямку атомів нікелю 1,4 (рис. 12). Така оцінка демонструє подальшу тенденцію до усередненя енергетичних змін ГЦК ґратки, що відповідає об'єднанню на схемі енергетичних рівнів у майже неперервний набір значень Δ_3, в межах яких ця різниця не перевищувала 0,4÷1,6 %, а між станами різниця в енергетичній перевазі становила 1,5÷6,4 %, тоді як максимальна не перевищувала 22 %.

Потрібно зауважити, що утворення енергетично вигідної конфігурації пари атомів нікелю та атома вуглецю на поверхні ГЦК гратки зовсім не означає утворення хімічного з'єднання типу карбід нікелю, яке вимагає формування нової поверхні і скоріш за все може бути енергетично не вигідним. Описані тенденції лише означають, що наявність атомів нікелю створює додаткові енергетично вигідні умови для руху атома вуглецю саме в тому напрямку поверхні на середину грані ГЦК ґратки, де знаходяться ці атоми нікелю.

Висновки

1. Методом молекулярної механіки, виходячи з перших принципів, розраховано енергетичний стан ГЦК гратки системи Fe-Ni-C при різних положеннях атомів Ni та C. У випадку розташування атома вуглецю в центральній октапорі енергетичний стан ґратки визначається положенням атома (атомів) нікелю у першому та / або другому кластерному оточенні атома вуглецю.

2. Встановлено, що енергетичний бар'єр в ГЦК гратці системи Ni-C майже на 50 % вищий, ніж у Fe-C, і пов'язаний з різницею розмірів октаедричних міжвузлів цих систем.Це обумовлює більшу стабільність ґратки системи Ni-C та аустенітоутворювальні властивості нікелю.

3. Положення атома нікелю (або двох атомів) на ребрі ГЦК гратки разом з атомом вуглецю (у незавершеній поверхневій октапорі) є найбільш енергетично вигідною конфігурацією атомів у системі Fe-Ni-C. Це пов'язано з меншими енергетичними витратами системи при зміні положення атома вуглецю з центральної октапори на поверхневу октапору внаслідок найменшої висоти потенційного бар'єру в цьому напрямку та максимального зменшення енергії на поверхні. Це приводить до максимального внеску в дрейфову енергетичну складову поверхневих ефектів та пояснює вплив випадкового характеру розташування домішки заміщення в гратці на спрямований характер руху домішки впровадження, що створює додаткові енергетичні умови для процесу кластероутворення.

4. Енергетичний стан ГЦК ґратки системи Fe-Ni-C суттєво залежить від типу розташування атома вуглецю як атома впровадження, що вносить суттєві зміни у її симетрію, перетворюючи ГЦК ґратку з цетрально-симетричної системи на систему з осьовою симетрію. Атоми нікелю лише підсилюють новий характер симетрії, чим додатково впливають на енергетичний стан ГЦК ґратки. Разом ці розчинні елементи формують складну енергетичну картину змін енергії гратки: формування енергетичних станів, їх розщеплення на рівні та підрівні та подальше поєднання в нові конфігурації.

Умови формування та зростання нової фази з ГЦК структурою визначаються поведінкою розчинних елементів та виявляються в порушенні симетрії самої ґратки.

Список літератури

1. Hilliard J. On the nature of the interface between a solid metal and its melt/ J. Hilliard, J. Cahn //Acta Metallurgica. – 1958. – Vol. 6. – iss.12. – P. 772–774.
2. Cahn, J. Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials / J. Cahn // Acta Metallurgica. – 1960. – Vol. 8. – iss.8. – P. 554 –562.
3. Cahn J. The molecular mechanism of solidification/ J. Cahn, W. Hillig, G. Sears // Acta Metallurgica. – 1964. – Vol. 12 – N 12. – P 1421–1439.
4. Ostwald W. Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper / W. Ostwald // Z. Phys. Chem.– 1897. – Vol. 22. – P. 289–330.
5. Winegard W.C. An Introduction to the Solidification of Metals/ W. C. Winegard. – London: Institute of Metals, (1964) 159 p.
6. Habraken W.J.E.M. Ion–association complexes unite classical and non–classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate/ W.J.E.M. Habraken, J. Tao, L.J. Brylka et all. // Nature Communication. – 2013, Vol. 4. – 1507 p.
7. Baumgartner J. Nucleation and growth of magnetite from solution / J. Baumgartner, A. Dey, P.H.H. Bomans, C.L. Coadou, P. Fratzl, N.A.J.M. Sommerdijk & D. Faivre// Nature Materials. – 2013. – Vol. 12. – P. 310–314.
8. Kashchiev, D. Nucleation: Theory and Basic Applications (Butterworth–Heinemann, 2000).
9. Kossel, W. Zur Theorie des Kristallwachstums. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gцttingen, Mathematisch–Physikalische Klasse (1927): P. 135–143.
10. Stranski I.N. Zur theorie des Kristallwachstums/ I.N. Stranski // Z. Phys. Chem. – 1928. – Vol. 136. – P. 259–278.
11. Becker R. Kinetic treatment of nucleation in supersaturated steam/ R.Becker, W.Doering // Annalen der Physik.– 1935. – 5F. – 24 p.
12. Hudke M. Nanolikwacja inanokrystalizacja wszkiach krzemianowo-fosforanowych – Nanoliquation and nanocrystallisation in the phospho–silicate glasses / M. Handke, M. Sitarz, M. Rokita // Archiwum Nauki o Materiaiach. – 2003. – Vol. 24. – N 4. – P. 467–475.
13. Finney E.E. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition–metal nanoclusters / E.E. Finney, R.G. Finke // Journal of Colloid

and Interface Science. – 2008. – Vol. 317. – N 2. – P. 351 – 374.
14. Venables J.A. Nucleation and growth of thin films / J.A. Venables, G.D.T. Spiller and M. Hunbucken // Reports on Progress in Physics. – 1984. – Vol. 47. – P. 399–459.
15. Styles G.A. Influence of short–range atomic order on nuclear magnetic resonance in liquid alloys / G.A. Styles // Advances in Physics. – 1967. – Vol 16. – iss. 62. – P. 275–286.
16. Ferrando R. Nanoalloys: From theory to applications of alloys clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek and R.L. Johnston // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – iss. 3. – P. 845–910.
17. Rossi G. Searching for low–energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms / G.Rossi and R. Ferrando // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – iss. 8 .– 084208 (11pp).
18. Li Z.N. Three–dimensional atomic–scale structure of size–selected gold nanocluster / Z.N. Li, N.P. Young, M.Di Vece et al. // Nature. – 2008. – 451. – P. 46–49.
19. Недоля А. В. Розрахункова оцінка енергетичного стану нанокластеру аустеніту на основі Fe–C / А. В. Недоля, В. Ю. Ольшанецький // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванню. – 2013. – № 2. – С. 29 – 34.

Одержано 18.09.2014

Недоля А.В., Ольшанецкий В.Е. Оценка энергий ГЦК- группы атомов системы Fe-Ni-C

Методом молекулярной динамики оценено энергетическое состояние элементарной ГЦК ячейки системы Fe-Ni-C в зависимости от положения примесных атомов внедрения и замещения. Расчеты показывают, что положение атома углерода как примеси внедрения, вследствие изменения симметрии кристалла, непосредственно генерирует энергетически вигодные положения атома никеля и формирует условия для образования нанокристаллитов и последующего роста кристаллов новой фазы. Установлено, что поведение примесных атомов обуславливает формирование на свободных поверхностях первичных кластеров нанокристаллитов.

Ключевые слова: *ГЦК решетка, примеси внедрения и замещения, поверхностная энергия, метод молекулярной динамики, октаэдрические междоузлия.*

Nedolya A., Olshanetskiy V. Evaluation of energy of fcc group of atoms based Fe-Ni-C

The energy of elementary fcc lattice of Fe-Ni-C base was estimated depending on the location of interstitial and substitutional atoms by molecular dynamics method. Calculations show that the position of the carbon atom as an interstitial impurity directly generates energetically favorable positions of nickel atom and creates conditions for the formation of nanocrystallites and subsequent crystal growth of a new phase, due to changes in crystal symmetry. It was established that the behavior of impurity atoms cause the formation the primary cluster of nanocrystallites at the free surfaces.

Key words: *fcc lattice, interstitial and substitutional impurity, surface energy, molecular dynamics method, octahedral site.*