

УДК 669.112.227.1:538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ЭНЕРГИЮ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ

Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев

В программном пакете WIEN2k проведено первопринципное моделирование равновесной структуры и свойств ГЦК-железа. Произведено вычисление энергий растворения атомов углерода для антиферромагнитного однослойного (АФМ1) и антиферромагнитного двухслойного (АФМД) состояний ГЦК железа.

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

Легирование примесями, повышает прочность железа, а также влияет на магнитные, электрические и упругие свойства. Обычно легирование осуществляется растворением атомов замещения (хром, марганец, никель [1–2]) или атомов внедрения (углерод, водород [3–8]). Система железо-углерод является основой большинства конструкционных материалов. Внедрение всего лишь 1 ат. % углерода радикально повышает прочность железа. Железо является полиморфным металлом [9, 10]: при нагревании выше 911 °С низкотемпературное α -железо с ОЦК решеткой превращается в γ -железо с ГЦК решеткой. Углерод растворяется в обеих фазах железа, так что при температурах выше 723–911 °С существует аустенит – раствор углерода в γ -Fe, ниже этого интервала возникает феррит – раствор углерода в α -Fe [10]. Растворимость углерода в γ -Fe довольно высока – до 2 масс. %. Напротив, α -железо растворяет очень мало углерода.

Растворение углерода в ГЦК-железе представляет собой эндотермическую реакцию (протекает с поглощением тепла). Экспериментальные значения энергии растворения приведены в ряде работ [11–13], из анализа которых можно сделать вывод, что она лежит в интервале от 0,36 до 0,42 эВ.

ГЦК фаза железа стабильна в температурной области, выше точки Кюри α -Fe. Её следует рассматривать как парамагнетик с магнитным моментом 0,6 μ_B [14–15]. Моделирование парамагнитного состояния методами зонной теории довольно затруднительно, поэтому возникает вопрос, какая модель его лучше всего описывает. В нашей предыдущей работе [3] моделирование проводилось в немагнитном (НМ) и антиферромагнитном двухслойном состоянии (АФМД), причём АФМД состояние лучше воспроизводило экспериментальные результаты. Точку зрения, что АФМД состояние лучше всего подходит для описания парамагнитного ГЦК-железа, поддерживают Медведева и Бухвалов [16–17]. В работе [17] Медведевой, получено, что АФМД состояние лежит ниже по энергии, чем НМ, ферромагнитное (ФМ) и АФМ1, поэтому и является наиболее стабильным. В работе [16] в программном пакете SIESTA проводилось моделирование растворения углерода в АФМД состоянии ГЦК железа, энергия составила 0,55 эВ.

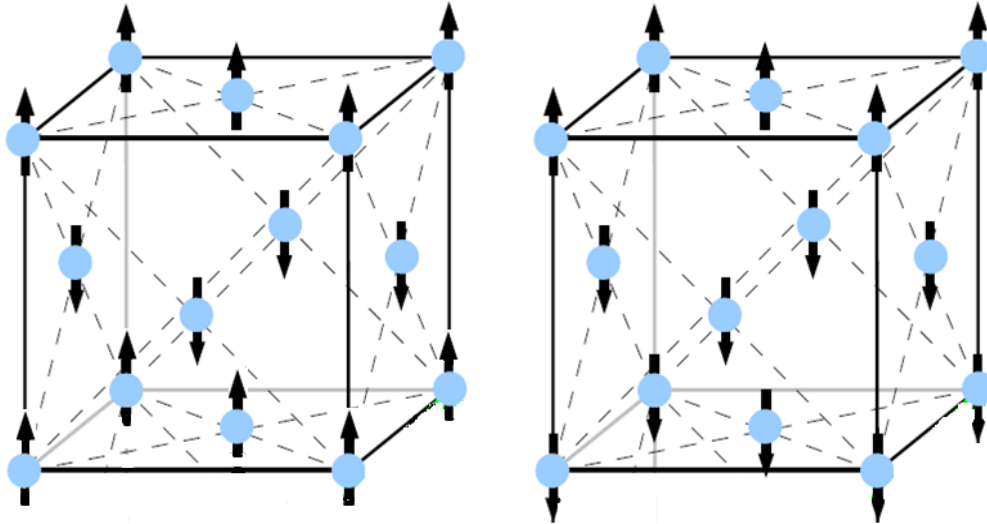


Рис. 1. Антиферромагнитное состояние, слева АФМ1, справа АФМД

Однако ряд авторов [18–19], считают, что антиферромагнитное одно-
слойное (АФМ1) состояние, также подходит для описания парамагнитного
ГЦК железа. В работе [18] проводилось исследование ГЦК железа методом
FLAPW. Было найдено, что основное состояние является антиферромаг-
нитным, но две антиферромагнитные структуры имеют практически не-
различимые энергии в точки минимума, хотя АФМД имеет больший объ-
ём, который лучше согласуется с экспериментальным значением. В работе
Хэпбурна [19], однако, показано, что оба магнитных состояния АФМД и
АФМ1 (рис. 1) подходят для описания парамагнитного ГЦК железа.
По данным этой работы энергия растворения углерода в АФМ1 составила
0,263 эВ и 0,323 эВ в АФМД состоянии, что неплохо согласуется с экспе-
риментальными значениями. Следует отметить, что вывод базируется на
расчётах псевдопотенциальными методами, в которых происходит учёт
только валентных электронов. Эти методы хорошо подходят для описания
чистых веществ, а не для растворения атомов, в которых происходит изме-
нение давления в системе, в следствие чего необходимости учитывать
в описании остовные и полуостовные уровни. Отсутствие учёта этих уров-
ней приводит к менее точным результатам. Поэтому необходимо провести
рассмотрение растворения углерода в АФМ1 и АФМД состоянии, полно-
потенциальными методами. Также необходимо учесть, что в АФМ1 и
АФМД состояниях наблюдается тетрагональное искажение решётки, тет-
рагональное состояние лежит ниже по энергии чем кубическое. Однако не
было проведено исследования, которое однозначно определило, что при
моделировании необходимо использовать тетрагональное железо, а не ку-
бическое. Поэтому в данной работе рассмотрено АФМ1 и АФМД, в куби-
ческом и тетрагональном состояниях.

В данной работе расчёты проводились первопринципным полнопотенциальным методом LAPW, с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k, обеспечивающим высокую точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров. Расчёты проводились на мощном вычислительном комплексе Торнадо [20]. Параметры моделирования, а также матрица железа, в которой растворялся одиночный атом углерода взяты из предыдущей работы [3]. В нашей работе использована ГЦК-суперячейка, состоящая из 32 атомов с параметрами $R_{mt}(Fe)=2,0$ а.е., $K_{max}=5$ а.е.⁻¹. Для определения геометрических параметров необходимо использование $N_k=64$ точки в схеме Монхорста-Пака [17], а чтобы гарантировать точность вычисления полной энергии в 1мРб, необходимо его увеличить до $N_k=343$. Графит моделировался с параметрами решётки, полученными из рентгеноструктурных данных ($a = 2,462$ Å, $c = 6,656$ Å [21]). В расчете использовались оптимизированные параметры $K_{max} = 5$ а.е.⁻¹, $N_k = 300$, $R_{mt}(C) = 1,2$ а.е.

Для определения энергии растворения углерода относительно фазы графита использовалась формула:

$$\Delta H = E(Fe_{32}C) - E(Fe_{32}) - E(C)$$

где $E(Fe_{32}C)$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и одного атома углерода, находящегося в октапоре, $E(Fe_{32})$ – энергия суперячейки состоящей из 32 атомов железа, а $E(C)$ – энергия одного атома углерода в решётке графита.

Для получения равновесных параметров решётки ГЦК-железа проведена атомно-силовая релаксация системы и объемная минимизация энергии. В данной работе получено, что растворение одиночного атома С в кубическом АФМ1 ГЦК-железе, увеличивает параметр решётки с 3,49 Å до 3,525 Å, что совпадает с работами [17–18, 21], и расталкивает ближайшие атомы железа на 6,3 %. И в кубическом и в тетрагональном АФМ1 железе происходило образование ферромагнитного октаэдра в первом окружении [17] и ферромагнитного куба во втором (рис. 2). В тетрагональном АФМ1 железе отношение c/a составило 1,06, что совпало с работами [16–17]. Из-за большей стабильности в кубическом и тетрагональном АФМД состоянии не произошло перекофигурации спинов в суперячейке (не образовался ферромагнитный октаэдр).

В таблице приведено сравнение энергии растворения углерода полученной в нашей работе, с данными других работ, среди которых и экспериментальные данные для парамагнитного железа [11–13].

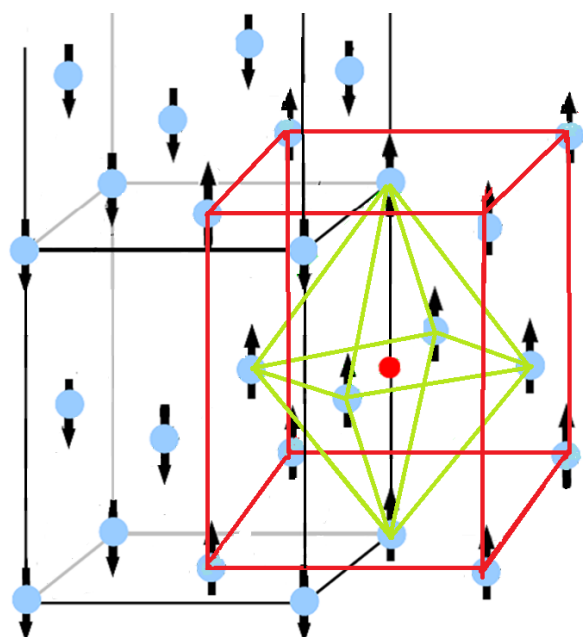


Рис. 2. Ферромагнитный октаэдр и ферромагнитный куб

Таблица

Значения энергии растворения атома
(результаты представлены для концентрации 3 ат. % углерода)

Статья	Состояние	Энергия, эВ
[11]	эксп. (парамагнитное)	0,42
[12]	эксп. (парамагнитное)	0,36
[13]	эксп. (парамагнитное)	0,42
[19]	АФМ1-т	0,263
Данная работа	АФМ1-к	-0,32
Данная работа	АФМ1-т	0,41
[16]	АФМД-т	0,55
[19]	АФМД-т	0,323
Данная работа	АФМД-к	0,34
Данная работа	АФМД-т	0,47

Из анализа таблицы видно, что магнитные состояния типа АФМ1-т, АФМД-к и АФМД-т подходят для описания энергии растворения углерода в ГЦК-железе, в то время как АФМ1-к приводит к значительной ошибке в величине рассчитанной энергии. Из всего вышесказанного можно сделать вывод о наличии сильного влияния магнитной структуры на свойства моделируемого ГЦК железа.

Таким, образом, в результате проведенных исследований:

1) были найдены: энергия растворения приходящаяся на один атом углерода (при концентрации 3 ат. %);

2) растворение одиночного атома С в кубическом АФМ1 ГЦК-железе, увеличивает параметр решётки с 3,49 Å до 3,525 Å, и расталкивает ближайшие атомы железа на 6,3 %;

3) при растворении одиночного атома С в кубическом и тетрагональном АФМ1 железе происходит образование ферромагнитного октаэдра в первом окружении и ферромагнитного куба во-втором;

4) для описания энергии растворения углерода в ГЦК-железе, подходят АФМ1-т, АФМД-к и АФМД-т состояния железа.

Библиографический список

1. Мирзоев, А.А. Первопринципные расчеты энергии смещения и магнитных моментов компонентов сплавов Fe-Mn, Fe-Cr и Fe-Ni с ОЦК и ГЦК решетками / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – № 10. – С. 84–94.

2. Мирзаев, Д.А. Устойчивость решетки аустенита высоконикелевого сплава железа по отношению к мартенситному превращению / Д.А. Мирзаев, Е.А. Каблиман, А.А. Мирзоев // «Физика металлов и металловедение». – 2012. – Т. 113, № 8. – С. 816–820.

3. Ридный, Я.М. Ab-initio моделирование влияния ближнего окружения примесей углерода на энергию их растворения в ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5, № 2. – С. 108–116.

4. Мирзаев, Д.А. О равновесной концентрации вакансий в сплавах железа с водородом / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров, Г.Е. Рузанова, А.В. Урсаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11. – С. 97–104.

5. Урсаева, А.В. Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, М.С. Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – № 10. – С. 114–119.

6. Урсаева, А.В. Ab initio-моделирование комплексов водород-вакансия (VHn) в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, А.А. Мирзоев, Г.Е. Рузанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – № 36. – С. 51–55.

7. Мирзаев, Д.А. Образование водород-вакансионных комплексов в альфа-железе / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров, Г.Е. Рузанова, А.В. Урсаева // «Физика металлов и металловедение». – 2012. – Т. 113, № 10. – С. 923–926.

8. Чирков, П.В. Межчастичный потенциал в системе железо-углерод и проблема мартенситного перехода / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 114–118.

9. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
10. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и сталях / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – С. 236.
11. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 206 с.
12. Gustafson P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system / P. Gustafson // Scandinavian Journal of Metallurgy. – 1985. – V. 14, Iss. 5. – Pp. 259–267.
13. Lobo, J.A. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite / J.A. Lobo, G.H. Geiger // Metallurgical Transactions A. – 1976. – Vol. 7, № 8. – Pp. 1359–1364.
14. Acet, M. The Role of the Nature of Magnetic Coupling on the Martensitic Transformation in Fe-Ni / M. Acet, E.F. Wassermann, K. Andersen et al. // Journal de Physique IV France. – 1997. – Vol. 7, № C5. – Pp. 401–404.
15. Weiss, R.J. Components of the Thermodynamic Functions of Iron / R.J. Weiss, K.J. Tauer // Physical Review. – 1956. – Vol.102. – № 6. – Pp. 1491–1495.
16. Boukhvalov, D.W. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in γ -Iron / D.W. Boukhvalov, Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99. – Pp. 247205.
17. Medvedeva, N.I. Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese / N.I. Medvedeva, D.V. Aken, J.E. Medvedeva // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 22. – P. 316002.
18. Herper, H.C. Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron / H.C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – Pp. 3839–3848.
19. Hepburn, D.J. First-principles study of helium, carbon, and nitrogen in austenite, dilute austenitic iron alloys, and nickel / D.J. Hepburn, D. Ferguson, S. Gardner, G.J. Ackland // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88. – P. 024115.
20. URL: <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>.
21. Jiang, D.E. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – P. 214103.

[К содержанию](#)