

УДК 669.112.227.1:538.915

AB-INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В РЕШЁТКЕ ОЦК-ЖЕЛЕЗА

Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев

В программном пакете WIEN2k проведено первопринципное моделирование равновесной структуры и свойств ОЦК-железа. Произведено вычисление энергий растворения атомов углерода в ОЦК-железе. Показано, что при растворении углерода в ОЦК-железе происходит гибридизация орбиталей и изменение электронной структуры. Данный эффект меняет магнитный момент на ближайших атомах железа на 0,5 мв.

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

Сплавы на основе железа, несмотря на развитие производства других металлов, пластмасс, керамики, композитов, остаются основными конструкционными материалами. Исключительным достоинством чёрных металлов является, прежде всего, их дешевизна, а также универсальность – при помощи небольших добавок можно резко изменить свойства их сплавов. Углеродистая сталь - это наиболее распространённый материал, используемый в настоящее время. Углерод, растворённый в стали, повышает её прочность в несколько раз. Для описания процесса выплавки стали важно вычислить энергию растворения атомов углерода в решётке железа, а также понять физические процессы, происходящие при его растворении. Данные вопросы для ГЦК-железа были рассмотрены нами ранее [1–4], поэтому в данной работе будет рассмотрена только ОЦК-фаза железа.

Экспериментальные методы позволяют вычислить геометрические характеристики (параметр решётки и т.д.) и энергию растворения углерода в ОЦК-железе. Но энергию растворения они способны определить в очень большом интервале от 0,6 до 1,1 эВ [5–9]. К тому же экспериментальные методы не позволяют сделать вывод о том, как меняется магнитная структура решётки после растворения углерода. Уточнить эту энергию и сделать вывод о изменении магнитной структуры, возможно методами компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование растворения углерода в ОЦК-железе рассматривалось в работах [5, 10–13], однако не было сделано заключения о том, почему при растворении атома углерода с нулевым магнитным моментом, происходит столь сильное изменение магнитного момента на атомах железа [11]. К тому же расчёт энергии растворения углерода был проведён псевдопотенциальными методами, которые не учитывают сжатие остовных оболочек при растворении углерода.

В данной работе расчёты проводились из первых принципов методом LAPW [14], с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k [15], обеспечивающим высокую точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров. Это наиболее точные методы используемые в рамках теории функционала плотности. Для расчётов использовался мощный вычислительный комплекс Торнадо [16].

В данной работе проводилась объёмная оптимизация и атомно-силовая релаксация сил. ОЦК-железо моделировалось в суперячейке состоящей из 54 атомов железа, с параметрами моделирования оптимизированными в работах [17–19]. Они составили: $N_k=3*3*3$ точки; $K_{\max}=5$ а.е.⁻¹; $R_{\text{mt}}(\text{Fe})=2,0$ а.е.; $R_{\text{mt}}(\text{C})=1,2$ а.е.

Для определения энергии растворения углерода относительно фазы графита использовалась формула:

$$\Delta H = E(\text{Fe}_{54}\text{C}) - E(\text{Fe}_{54}) - E(\text{C}) \quad (1)$$

где $E(\text{Fe}_{54}\text{C})$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 54 атомов железа и одного атома углерода, находящегося в октапоре, $E(\text{Fe}_{54})$ – энергия суперячейки состоящей из 54 атомов железа, а $E(\text{C})$ – энергия одного атома углерода в решётке графита. Параметры структуры графита были взяты из работы Джианг [12] ($a=2,462$ Å, $c=6,656$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$).

Для аттестации точности наших расчетов, проведено их сравнение с данными, полученными в работах других авторов. В таблице 1 приведены значения равновесных параметров решётки и магнитных моментов для ОЦК-железа, полученных в нашей работе, с данными других работ.

Таблица 1
Значения параметр решётки и магнитного момента для чистого ОЦК-железа

	Метод	Параметр решётки, Å	Магнитный момент, μ_B
	Эксп.	2,86±0,01 [20]	2,22 [21]
[12]	Псевдопот.	2,83	2,20
[17–18]	Полнопот.	2,84	2,17–2,2
Данная работа	Полнопот.	2,835	2,26

Из таблицы видно, что вычисленное нами значение равновесного параметра решётки не отличается от значений полученных в работах других авторов, а также экспериментальных значений. Значения магнитного момента получилось немного больше экспериментального. Это объясняется тем, что GGA завышает значение магнитного момента.

При растворении углерод увеличивает параметр решётки до 2,85 Å, изменяет положения ближайших атомов железа (табл. 2) и изменяет магнитную структуру атомов железа (табл. 3).

Таблица 2

Значения относительного изменения расположения атомов железа, находящихся в первом и втором окружениях от атома углерода

Работа	Метод	Первая сфера, %	Вторая сфера, %
[11]	Псевдопот.	23,8	-1,9
[12]	Псевдопот.	24,3	-1,8
[5]	Эксп.	38	-2,6
Данная работа	Полнопот.	24	-2,2

Таблица 3

Значения магнитных моментов атомов железа находящихся в первых трёх координационных сферах от атома углерода

Номер координационной сферы	1	2	3
[11], μ_B	1,72	2,29	2,5
Данная работа, μ_B	1,73	2,25	2,43

Из анализа таблиц 2 и 3 видно, что наши значения совпали с данными, полученными ранее, и удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Получено, что углерод существенно расталкивает атомы железа в первой координационной сфере (относительное удлинение 24 %), и в то же время, приближает к себе атомы железа второй координационной сферы (на 2,2 %). Третью координационную сферу из атомов железа, атом углерода расталкивает лишь на 0,4 %. Влияние внедренного атома С на последующие координационные сферы монотонно уменьшается по мере увеличения номера сферы и стремится к нулю. Совпадение наших результатов с данными работ других авторов, свидетельствует об адекватности используемой нами методики моделирования.

Как следует из данных таблицы 3, при растворении углерод меняет магнитную структуру всей суперячейки и в особенности атомов железа находящихся в первой и второй координационных сферах У атомов железа, находящихся в первой координационной сфере атома углерода, наблюдается уменьшение магнитного момента до 1,73 μ_B , во второй незначительное уменьшение до 2,25 μ_B , и в третьей происходит увеличение магнитного

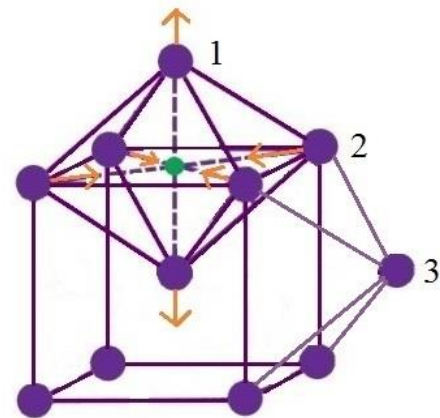


Рис. 1. ОЦК-железо с углеродом: фиолетовым обозначены атомы железа, зелёным выделен атом углерода. Цифрами обозначены координационные сферы от атома углерода. Стрелочками обозначены движения атомов железа при растворении углерода

момента до 2,43 μB . Несмотря на уменьшение магнитного момента атомов железа в первых двух координационных сферах, средний магнитный момент на атом железа в суперячейке увеличивается до 2,3 μB . Столь сильное влияние примеси углерода, которая не обладает заметным магнитным моментом, на магнитные свойства матрицы железа требует объяснения. Единственным механизмом такого эффекта, помимо магнетизма, может служить изменение локальной электронной структуры железа, возникающей вследствие гибридизации.

Сравнение рассчитанных нами полных и парциальных электронных плотностей на атомах железа первой и второй координационной сферы вблизи растворенного атома углерода с данными для чистого железа приведены в таблице 4 и на рис. 2–4.

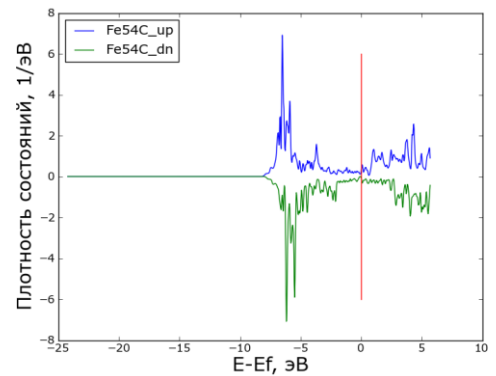


Рис. 2. Графики плотности состояний атома углерода растворённого в решётку ОЦК-железа

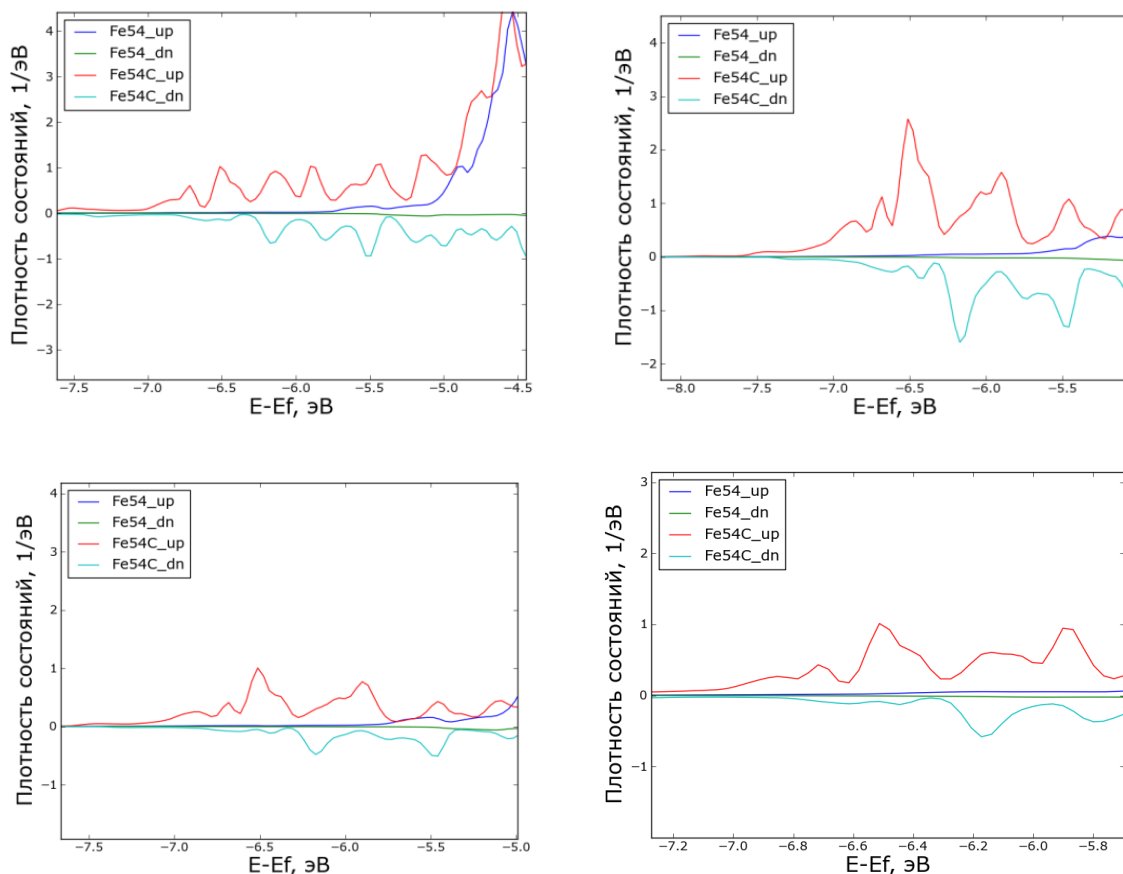


Рис. 3. Графики электронной плотности d-состояний атомов железа. Вверху плотность на атоме железа в первой координационной сфере от атома углерода, внизу во второй. Слева электронная плотность d- e_g состояний, справа d- t_{2g}

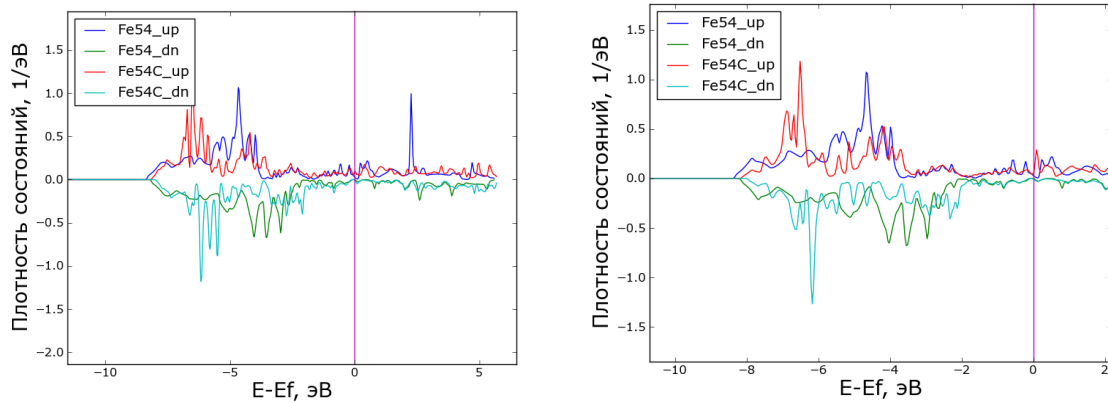


Рис. 4. Графики электронной плотности s-состояний для атомов железа: слева в первой координационной сфере от атома углерода, справа во второй

Таблица 4

Значения электронной плотности для s, p, d, d-e_g и d-t_{2g} подуровней в атомах железа находящихся в первой и второй координационных сферах от атома углерода

Спин электронов	Первое окружение				Второе окружение			
	Вверх		Вниз		Вверх		Вниз	
Суперячейка	Fe54	Fe54C	Fe54	Fe54C	Fe54	Fe54C	Fe54	Fe54C
s	1,15	1,13	1,17	1,13	1,15	1,11	1,17	1,11
p	3,08	3,11	3,1	3,13	3,08	3,08	3,1	3,1
d	3,98	3,75	1,7	2,0	3,98	3,98	1,7	1,72
d-e _g	1,68	1,51	0,46	0,72	1,68	1,66	0,46	0,49
d-t _{2g}	2,3	2,24	1,24	1,29	2,3	2,33	1,24	1,23

Из анализа рис. 2–4 и таблицы 4 видно, что атом углерода, растворенный в железе, создает пик плотности электронных состояний в области 5–7 эВ ниже уровня Ферми. Из рис. 2–4 видно появление таких же пиков на орбиталях соседних атомов железа, что четко указывает на наличие существенной s-p и p-d гибридизации орбиталей углерода с орбиталями железа. Наиболее сильная гибридизация орбиталей происходит у p-орбиталей углерода с d-орбиталями e_g-типа атомов железа в первой координационной сфере. Однако, из-за того, что ОЦК-фаза железа является ферромагнитной, электронная плотность состояний для электронов со спином вверх смещена в сторону низких энергий относительно плотности состояний для электронов со спином вниз. В результате этого, гибридизация спиновых подполос с p-состояниями атома углерода, оказывается различной. Такое различие в гибридизации и приводит к изменению магнитных моментов ближайших атомов железа. В результате гибридизации электронная плотность со спином

вверх сместилась к атому углерода, как к более электроотрицательному элементу. Возрастание электронной плотности со спином вниз произошло также из-за гибридизации. Железо потеряло электронную плотность со спином вверх, а углерод со спином вниз. Однако, это не единственная причина возрастания электронной плотности. Второй причиной является создание избыточной электронной плотности со спином вниз на углероде.

Сравнение значения энергии растворения углерода в ОЦК-железе полученного в нашей работе со значениями полученными другими авторами приведено в таблице 5.

Таблица 5

Энергия растворения углерода в ОЦК-железе

Работа	Метод	Энергия растворения, эВ
[12–13]	Псевдопот.	0,7–0,74
[5–9]	Эксп.	0,6–1,1
Данная работа	Полнопот.	0,92±0,02

Из таблицы 5 видно, что данные по энергии растворения очень сильно различаются. Вычисленное нами значение энергии растворения углерода в ОЦК-железе лежит в середине интервала энергий растворения вычисленных экспериментально, что свидетельствует о более высокой точности проведенного моделирования.

Заключение

1. При растворении углерод увеличивает параметр решётки с 2,835 Å до 2,85 Å и расталкивает атомы железа в первой координационной сфере на 24 %, притягивает атомы железа во-второй координационной сфере на 2,2 %. Третье окружение отталкивается на 0,4 % и по мере увеличения координационной сферы отталкивание устремляется к нулю.

2. При растворении углерода у атомов железа в первой координационной сфере наблюдается уменьшение магнитного момента до 1,73 μ_B , во-второй незначительное уменьшение до 2,25 μ_B , и в третьей происходит увеличение магнитного момента до 2,43 μ_B . Несмотря на уменьшение магнитного момента атомов железа в первых двух координационных сферах, средний магнитный момент на атом железа в суперячейке увеличивается до 2,3 μ_B .

3. У углерода наблюдается пик электронной плотности на промежутке на 5–7 эВ ниже уровня Ферми.

4. В результате растворения углерода происходит s-p и p-d гибридизации орбиталей углерода с орбиталями железа. Наиболее сильная гибридизация орбиталей произошла у p-орбиталей углерода с d-e_g орбиталями атома железа в первой координационной сфере. В результате этой гибридизации произошло изменение электронной структуры, что и явилось причиной изменения магнитных моментов на атомах железа.

5. Энергия растворения углерода в ОЦК-железе равняется 0,92 эВ.

Библиографический список

1. 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.
2. Ридный, Я.М. Ab-initio моделирование энергии растворения атома углерода в парамагнитном ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 86–91.
3. Ридный, Я.М. Расчёт из первых принципов энергий взаимодействия между атомами углерода в антиферромагнитном двухслойном ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 53–58.
4. Ридный, Я.М. Примеси углерода в парамагнитном ГЦК-железе: ab-initio моделирование энергетических параметров / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 56–63.
5. Okamoto, H. The C-Fe (Carbon-Iron) System / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. 1992. Vol. 13, № 5. Pp. 543–565.
6. Могутов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 206 с.
7. Shumilov, M. Solubility of carbon in ferrite / M. Shumilov, A. Kozak, L. Yakushechkina, K. Sokolov // The Physics of Metals and Metallography. 1973. Vol. 47. Pp. 2169–2178.
8. Hasebe, M. Effect of Magnetic Transition on Solubility of Carbon in bcc Fe and fcc Co-Ni Alloys / M. Hasebe, H. Ohtani, T. Nishizawa // Metallurgical Transactions A. 1985. Iss. 5. Vol. 16A. Pp. 913–921.
9. Schlesinger, M.E. Application of the quasi-subsubregular solution model: The iron-carbon system / M.E. Schlesinger // Metallurgical Transactions A. 1990. Iss. 1. Vol. 21. Pp. 447–453.
10. 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.
11. Domain, C. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Physical Review B. 2004. Vol. 69. P. 144112.
12. 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.
13. 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.
14. Cottenier, S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction / S. Cottenier, 2004. – URL: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks//DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf.
15. Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // Computer Physics Communications. 2002. Vol. 147. Pp. 71–76.
16. URL: <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado>.

17. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 97–101.

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. P. 3839.

19. Ракитин, М.С. Изменение электронной структуры α -железа, содержащего внедренные атомы водорода / М.С. Ракитин, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – № 13(189). – С. 67–71.

20. Acet, M. High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of α -Fe / M. Acet, H. Zahres, E. F. Wassermann, W. Pepperhoff // Physical Review B. 1994. Vol. 49. Pp. 6012–6017.

21. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 7th ed. / C. Kittel. – New York, publishing house John Wiley & Sons, 1996.