

ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА В ПАРАМАГНИТНОМ ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ: AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ¹

Я.М. Ридный², А.А. Мирзоев³, Д.А. Мирзаев⁴

С использованием программного пакета WIEN2k проведено *ab initio* моделирование равновесной структуры и свойств ГЦК-железа с примесями углерода. Предложена модель, способная реалистично описать парамагнитное состояние ГЦК-железа. Вычислены энергия растворения углерода и энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе до четвертой конфигурационной сферы. Показано, что во всех сферах наблюдается отталкивание, причем оно максимально во второй, а минимально в третьей координационной сфере.

Ключевые слова: ГЦК-железо; парамагнитное состояние; первопринципное моделирование; примеси углерода; WIEN2k; метод LAPW.

Введение

Углеродистая сталь – наиболее распространённый конструкционный материал в машиностроении – представляет собой раствор углерода в железе. Обычно используется сталь на основе низкотемпературной ОЦК-фазы железа. Поэтому поведение углерода в сплавах на основе ОЦК-железа изучено достаточно хорошо [1]. Микроструктура сталей зависит от концентрации углерода, взаимного расположения атомов углерода и условия охлаждения изделий от температуры аустенизации, выше которой железо существует в виде ГЦК-фазы (γ -Fe). Эта парамагнитная фаза термодинамически стабильна в интервале температур между 911 и 1391 °С. Однако кристаллы γ -фазы можно получить при старении сплавов Fe-Cu. Выделяющиеся при распаде мелкие частицы γ -Fe в этом случае удается сохранить при 0 К, и именно благодаря их исследованию стало известно, что при низких температурах γ -Fe является антиферромагнетиком с точкой Нееля 70 К и атомным магнитным моментом 0,6–0,8 μ_B [2–3].

Современные методы компьютерного моделирования, основанные на теории функционала плотности (DFT), позволяют с достаточной точностью описать энергию растворения и взаимодействие между атомами углерода в ферромагнитной фазе ОЦК-железа. При описании парамагнитного состояния железа, в котором локальные магнитные моменты разупорядочены, прямое использование расчетных методов DFT затруднено. Это связано с тем, что указанная теория использует зонную модель магнетизма и способна описывать лишь коллинеарные магнитные структуры кристаллов. В работе Окатова [4] проводилось моделирование парамагнитного состояния ОЦК и ГЦК-железа двумя способами: методом когерентного потенциала (DLM) [5] и на основе использования спин-спиральных (SS) [6] магнитных упорядочений с различными волновыми векторами q , вращение которых происходит вокруг направления бейновской деформации (001). Было получено, что в ГЦК-железе наиболее стабильными являются: антиферромагнитное однослойное АФМ1-состояние и состояние, полученное методом SS с $q = 0,3$. Энергию растворения углерода в различных магнитных фазах ГЦК-железа экспериментально определить довольно сложно [7–10]. Поэтому неоднократно совершались попытки её вычисления методами компьютерного моделирования [1, 11–13]. Однако в этих работах вычисления проводились только для упорядоченных коллинеарных магнитных состояний, тогда как реальное парамагнитное ГЦК-железо является магнитнеупорядоченным. В парамагнитном состоянии внутри объёма кристалла вследствие теплового движения атомных моментов могут возникать различные локальные магнитные структуры (локальные флуктуации магнитного порядка). Если атом углерода попада-

¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 14-03-00618-а.

² Ридный Ярослав Максимович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: yaroslav@physics.susu.ac.ru

³ Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

⁴ Мирзаев Джалал Аминович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физического металловедения и материаловедения, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: mirzaev@physmet.susu.ac.ru

ет в области с различным магнитным порядком, он может обладать различной энергией растворения, а средняя энергия по сплаву будет представлять собой усреднённое значение по таким локальным параметрам. Впервые энергия растворения углерода в парамагнитном состоянии γ -железа была рассчитана в работе [14], где было показано, что адекватное описание магнитного состояния существенно влияет на результаты расчета. Однако в указанной работе не было изучено влияние парамагнетизма на энергию взаимодействия между атомами углерода, растворёнными в ГЦК-железе. Как хорошо известно, взаимодействие между атомами углерода определяет степень упорядочения в расположении углерода и влияет на характер $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сталях. К сожалению, экспериментальное изучение данного взаимодействия в ГЦК-железе довольно затруднительно [7, 15–23], потому что возможна только качественная оценка результатов. Попытки вычисления данных энергий методами компьютерного моделирования проводились в работах [11, 24–25]. В работах [24–25] моделирование ГЦК-железа проводилось в немагнитном (НМ) состоянии, которое никак не учитывает магнитные эффекты. В [14] моделирование проводилось в антиферромагнитном двухслойном (АФМД) состоянии. Это состояние было рассмотрено в нашей предыдущей работе [26], в которой было показано, что АФМД-состояние описывает парамагнитное ГЦК-железо недостаточно точно. Поэтому в настоящей работе представлены результаты расчетов энергии растворения примесей углерода и их взаимодействия между собой в парамагнитном γ -Fe.

Методика расчетов

В данной работе предложен метод моделирования парамагнитного состояния. Расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом LAPW, с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k [27], обеспечивающим высокую точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров. Это наиболее точные методы, используемые в рамках теории функционала плотности DFT [28]. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака [29] с сеткой $4 \times 4 \times 4$ k -точек зоны Бриллюэна для оптимизации геометрических параметров, и с сеткой из $7 \times 7 \times 7$ k -точек для обеспечения точности расчёта в 1 мРб. Расчёты проводились при следующих значениях параметров моделирования [30]: параметр сходимости $K_{\max} = 5$ а.е.⁻¹, радиусы МТ-сфер $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,00$ а.е., $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1,20$ а.е. Критерием сходимости во всех расчётах было достижение точности расчета полной энергии системы, заряда и силы взаимодействия между двумя атомами не менее 10^{-4} Рб, $10^{-3}e$ и 1 мРб/а.е. соответственно.

Температурный диапазон существования ГЦК-железа лежит выше 1000 К, но особенности программного пакета WIEN2k позволяют провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. При объёмной минимизации по энергии нами было получено, что происходит образование упорядоченных магнитных структур, которые никак не могут учесть локальные флуктуации магнитного порядка и которые дают недостаточно точные результаты при вычислении энергии растворения углерода. Поэтому для моделирования использовались равновесные параметры решётки, взятые из экспериментальной работы Онинка [31] для $T = 1400$ К: $a = 3,667$ Å – для чистого ГЦК-Fe, $a = 3,687$ Å – для системы из 32 атомов железа и растворённого атома углерода и $a = 3,707$ Å – для системы из 32 атомов железа и двух растворённых атомов углерода.

Для определения энергии растворения углерода относительно фазы графита использовалась формула:

$$\Delta H = E(\text{Fe}_{32}\text{C}) - E(\text{Fe}_{32}) - E(\text{C}),$$

где $E(\text{Fe}_{32}\text{C})$ – энергии отрелаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и одного атома углерода, находящегося в октапоре, $E(\text{Fe}_{32})$ – энергия суперячейки, состоящей из 32 атомов железа, а $E(\text{C})$ – энергия одного атома углерода в решётке графита. Параметры структуры графита были взяты из работы Джанг [1] ($a = 2,462$ Å, $c = 6,656$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

Для нахождения энергии взаимодействия между атомами углерода из энергии системы с двумя атомами углерода вычитается энергия двух суперячеек, содержащих одиночные атомы углерода, и суммируется с энергией беспримесной суперячейки ГЦК железа:

$$\Delta V = E(\text{Fe}_{32}\text{C}_2) - 2E(\text{Fe}_{32}\text{C}) + E(\text{Fe}_{32}),$$

где $E(\text{Fe}_{32}\text{C}_2)$ – энергия релаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и двух атомов углерода, находящихся в октапорах.

Моделирование магнитных конфигураций парамагнетика

Различные неэквивалентные магнитные конфигурации были получены с помощью программы BINAR [32]. В основе алгоритма программы BINAR лежит анализ степени неупорядоченности множества случайных конфигураций, полученных «вбрасыванием» атомов железа со спином вверх в подрешетку атомов железа со спином вниз с использованием генератора случайных чисел (в нашей суперячейке из 32 атомов – 16 атомов со спином вверх и 16 со спином вниз). После этого производится отбраковка конфигураций, не соответствующих критерию неупорядоченности. В качестве такого критерия используется величина суммы квадратов отклонений числа разнородных пар атомов (первый сорт атомов - атомы железа со спином вверх, второй сорт - атомы железа со спином вниз) во второй координационной сфере для рассматриваемой конфигурации от статистических средних значений для полностью неупорядоченной бинарной смеси (критерий согласия Пирсона χ^2). В результате определялись магнитные конфигурации, в наибольшей степени соответствующие неупорядоченной ориентации атомных магнитных моментов по узлам суперячейки, и обеспечивающие равенство нулю полного магнитного момента ячейки.

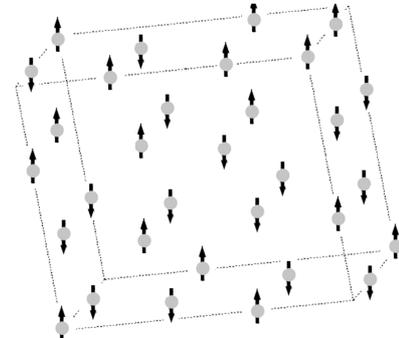


Рис. 1. Магнитная конфигурация суперячейки из 32 атомов железа, использованная для моделирования парамагнитного состояния в ГЦК-железе, обладающая наименьшей энергией. Стрелочками показаны спины атомов железа.

В данной работе, как и в предыдущей [33], с помощью программы BINAR были получены 16 различных неэквивалентных магнитных конфигураций. По известной разности полной энергии n -ой конфигурации системы и энергии системы в наименьшем, основном состоянии (рис. 1), была вычислена каноническая статсумма (S):

$$S = \sum_{n=1}^5 \exp(-(E_n - E_0)/kT),$$

где E_0 – энергия основного состояния, а E_n – энергия системы в n -ом энергетическом состоянии; k – коэффициент Больцмана, $T = 1400$ К (средняя температура существования ГЦК-фазы железа).

Из отношения вклада в статсумму от данной конфигурации (S_n) к всей статсумме была вычислена вероятность существования магнитного состояния:

$$P_n = \frac{S_n}{S} = \frac{e^{-(E_n - E_0)/kT}}{S}.$$

Это позволяет вычислить усредненное по магнитным конфигурациям значение полной энергии суперячейки ГЦК-матрицы железа, содержащей один или два внедренных атома углерода по формуле:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n.$$

Для расчётов выбирались 5 лежащих ниже остальных по энергии магнитных конфигураций (рис. 2). Вероятность существования остальных конфигураций была меньше 3 %, и их учёт не повлиял на конечные результаты, поэтому с целью оптимизации расчётов, в дальнейшем их не учитывали. Для тестирования методики был проведен расчет энергии растворения углерода в парамагнитном состоянии ГЦК-железа, величина которой оказалась равной $0,25 \pm 0,03$ эВ.

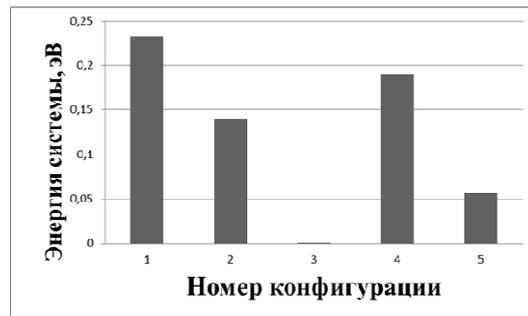


Рис. 2. График зависимости энергии системы от номера конфигурации. Энергии систем взяты относительно энергии самой низкой конфигурации

Полученное значение энергии растворения углерода в ГЦК-железе близко к экспериментальному и лучше согласуется с ним, чем результат, полученный в работе [14]. Это говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования им других энергетических характеристик. Интересно отметить, что при растворении углерод расталкивает ближайшие атомы железа не равномерно, а в зависимости от магнитной конфигурации, но в среднем на 5,1 %. Это меньше, чем при растворении в немагнитном (НМ) – 7,5 % и антиферромагнитном двух-

слоином (АФМД) – 6,5 % состояниях [30]. Атом углерода расталкивает атомы железа в первых двух координационных сферах [14] и изменяет их магнитные моменты. Сравнение наших данных для магнитных моментов и искажений решётки атомов ГЦК-железа в первых двух координационных сферах от атома углерода с данными Пономарёвой [14] проведено в табл. 1.

Таблица 1

Магнитные моменты и искажения решётки атомов ГЦК-железа в первых двух координационных сферах от атома углерода.

| Координационная сфера | Искажение решётки, % | | Магнитный момент атомов железа, μ_B | |
|-----------------------|----------------------|------|---|------|
| | Данная работа | [14] | Данная работа | [14] |
| 1 | 5,1 | 5,7 | 1,85 | 1,66 |
| 2 | 1 | 1,2 | 2,29 | 2,22 |

Из табл. 1 видно качественное согласие наших результатов с данными работы [14]. Внедренный атом углерода уменьшает магнитный момент атомов железа в первой координационной сфере и увеличивает во-второй.

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе можно вычислить экспериментально [7, 15–23] для первых двух координационных сфер (рис. 3). Наиболее точные значения энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе получены на основе моделирования методом Монте-Карло мёсбауэровских спектров ГЦК сплавов Fe-C [15–18]. В то же время, многочисленные термодинамические расчеты [7, 19–23], основанные на различных модельных представлениях о взаимодействии между атомами углерода, приводят к сильно отличающимся результатам. Все указанные литературные данные о значениях энергии взаимодействия между атомами углерода, а также результаты, полученные в данной работе, представлены в табл. 2.

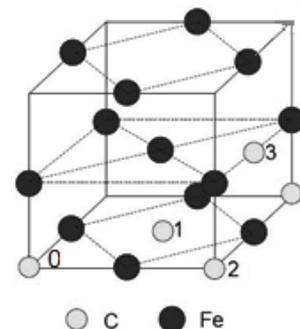


Рис. 3. Возможные расположения атомов углерода в суперячейке из 32 атомов железа. Атомы железа чёрным цветом, а углерода светлым. Отчёт идёт от атома номер ноль

Таблица 2

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, эВ

| Номер коор. сферы | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|-------------|-------------|------|------|
| Мёсбауэр. спектр. [15–18] | 0,036–0,115 | 0,075–0,169 | – | – |
| Термодинамический эксп. [7, 19–23] | 0,065–1,55 | – | – | – |
| Данная работа | 0,06 | 0,2 | 0,01 | 0,05 |

Из табл. 2 видно, что наиболее сильно отталкивают друг друга атомы углерода, располагающиеся во второй координационной сфере друг относительно друга. Значительно слабее отталкивание между атомами С в первой и особенно в третьей, координационной сфере. Достоверность полученного результата подтверждает качественное согласие с данными мёсбауэровской спектроскопии.

Заключение

1. Предложена методика усреднения результатов моделирования по наимизшим по энергии магнитным конфигурациям, наиболее близким к парамагнитному беспорядку. Энергия растворения углерода в парамагнитном состоянии γ -Fe составила $0,25 \pm 0,03$ эВ. Данное значение энергии неплохо совпадает с экспериментальными результатами, что говорит о работоспособности методики.

2. Показано, что после внедрения в решётку парамагнитного γ -железа атом углерода раздвигает ближайшие атомы железа в среднем на 5,1 %, что меньше, чем при растворении в немагнитном (7,5 %) и АФМД (6,5 %) состояниях железа.

3. При растворении углерода в ГЦК решетке железа происходит снижение среднего магнитного момента на атом железа в первой координационной сфере и увеличение во второй.

4. Проведен расчет зависимости энергии взаимодействия между атомами углерода от расстояния между ними в парамагнитном состоянии ГЦК-железа. Показано, что взаимодействие

между атомами углерода носит отталкивающий характер, причем оно максимально во второй, а минимально в третьей координационной сфере.

5. Полученные нами значения энергии взаимодействия между атомами углерода существенно отличаются от значений энергии полученных в большинстве термодинамических расчетов.

Литература

1. 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.
2. 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. – P. 401–404.
3. Weiss, R.J. Components of the Thermodynamic Functions of Iron / R.J. Weiss, K.J. Tauer // *Physical Review*. – 1956. – Vol. 102, № 6. – P. 1491–1495.
4. Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the bain transformation path / S.V. Okatov, V.N. Urtsev, M.I. Katsnelson *et al.* // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 094111.
5. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals / B.L. Gyorffy, A.J. Pindor, J. Staunton *et al.* // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – Vol. 15, № 6. – P. 1337–1386.
6. Marsman, M. Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of g-iron / M. Marsman, J. Hafner // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 224409.
7. Shiflet, G.J. Further considerations on the thermodynamics of the proeutectoid ferrite reaction in Fe-C alloys / G.J. Shiflet, J.R. Bradley, H.I. Aaronson // *Metallurgical Transactions A*. – 1984. – Vol. 15. – P. 1287–1288.
8. Gustafson, P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system / P. Gustafson // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 1985. – Vol. 14. – Issue 5. – P. 259–267.
9. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томили, Л.А. Шварцман. – Москва: Металлургия, 1984. – 206 с.
10. 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. – P. 1359–1364.
11. 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.
12. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in g-Iron / D.W. Boukhalov, Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – P. 247205.
13. Slane, J.A. Experimental and Theoretical Evidence for Carbon-Vacancy Binding in Austenite / J.A. Slane, C. Wolverton, R. Gibala // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2004. – Vol. 35, № 8. – P. 2239–2245.
14. Ponomareva, A.V. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe / A.V. Ponomareva, Yu.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 014439
15. Надутов, В.М. Межатомное взаимодействие и распределение атомов внедрения в железо-азотистых и железо-углеродистых сплавах: автореферат дис. д-ра физ.-мат. наук / В.М. Надутов. – Киев: ИМФ НАН Украины им. Г.В.Курдюмова, 1997. – 55 с.
16. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в сталях / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова Думка, 1987. – С. 208.
17. Oda, K. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ -iron / K. Oda, H. Fujimura, H. Ino // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6, no. 3. – P. 679.
18. Blanter, M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite / M.S. Blanter // *Acta Metallurgica*. – 1999. – Vol. 41. – P. 7–8.
19. Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томили, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
20. Mou, Y. The carbon-carbon interaction energy in alpha Fe-C alloys / Y. Mou, H.I. Aaronson // *Acta Metallurgica*. – 1989. – Vol. 37. – Issue 3. – P. 757–765.

21. Кожеуров, В.А. К термодинамике растворов внедрения / В.А. Кожеуров // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1965. – № 2. – С. 10–16.
22. Dunn, W.W. The Application of Quasi-chemical Solid Solution Model to Carbon Austenite / W.W. Dunn, R.B. McLellan // Metall Trans. – 1970. – Vol. 1, № 5. – P. 1263–1265.
23. McLellan, R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions / R.B. McLellan // Acta Metallurgica. – 1987. – Vol. 35, № 8. – С. 2151–2156.
24. Timoshevskii, A.N. Ab-initio modeling of the short range order in Fe-N and Fe-C austenitic alloys / A.N. Timoshevskii, S.O. Yablonovskii // Functional Materials. – 2011. – Vol. 18, № 4. – P. 517–522.
25. First-principles study of Mn, Al and C distribution and their effect on stacking fault energies in fcc Fe / N.I. Medvedeva, M.S. Park, D.C.V. Aken, J.E. Medvedeva // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 582. – P. 475–482.
26. 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.
27. 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. – P. 71–76.
28. Cottenier, S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction / S. Cottenier. – 2004. [http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks // DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf].
29. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Physical Review B. – 1976. – Vol. 13, № 12. – P. 5188–5192.
30. 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.
31. The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C as functions of carbon concentration and temperature / M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar *et al.* // Scripta Metallurgica Et Materialia. – 1993. – Vol. 29, № 8. – P. 1011–1016.
32. Деянов, Р.З. ODSS(Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binar Программа расчета неупорядоченных сверхъёчек для моделирования твердых растворов замещения / Р.З. Деянов, Н.Н. Еремин, В.С. Урусов. – Москва, 2006–2007. [<http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>].
33. 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.

Поступила в редакцию 7 марта 2015 г.

CARBON IMPURITIES IN PARAMAGNETIC FCC IRON: AB INITIO SIMULATION OF ENERGY PARAMETERSYa.M. Ridnyi¹, A.A. Mirzoev², D.A. Mirzaev³

Ab initio simulation of equilibrium structure and FCC-iron characteristics was carried out using WIEN2k software package. We propose a model that can realistically describe the paramagnetic state fcc iron. Calculated the energy of dissolution of carbon and energy interaction between carbon atoms in fcc iron to the fourth configuration spheres. It is shown that in all spheres there is repulsion, and it is the highest in the second sphere and the lowest in the third coordination sphere.

Keywords: FCC-iron; first principle simulation; carbon impurity; WIEN2k; method LAPW.

References

1. Jiang D.E., Carter E.A. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. pp. 214103.
2. Acet M., Wassermann E.F., Andersen K., Murani A., Scharpf O. *Journal de Physique IV France*. 1997. Vol. 7, no. C5. p. 401–404.
3. Weiss R.J., Tauer K.J. Components of the Thermodynamic Functions of Iron. *Physical Review*. 1956. Vol. 102, no. 6. pp. 1491–1495.
4. Okatov S.V., Urtsev V.N., Katsnelson M.I., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N. Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the bain transformation path. *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. p. 094111. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.094111>.
5. Gyorffy B.L., Pindor A.J., Staunton J., Stocks G.M., Winter H. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1985. Vol. 15, no. 6. pp. 1337–1386.
6. Marsman M., Hafner J. Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of g-iron. *Physical Review B*. 2002. Vol. 66. pp. 224409.
7. Shiflet G.J., Bradley J.R., Aaronson H.I. Further considerations on the thermodynamics of the proeutectoid ferrite reaction in Fe-C alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1984. Vol. 15. pp. 1287–1288.
8. Gustafson P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1985. Vol. 14. Issue 5. pp. 259–267.
9. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika splavov zheleza* (Thermodynamics of ferroalloys). Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 206 p. (in Russ.).
10. Lobo J.A., Geiger G.H. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite. *Metallurgical Transactions A*. 1976. Vol. 7, no. 8. pp. 1359–1364.
11. Hepburn D.J., Ferguson D., Gardner S., Ackland G.J. First-principles study of helium, carbon, and nitrogen in austenite, dilute austenitic iron alloys, and nickel. *Physical Review B*. 2013. Vol. 88. P. 024115.
12. Boukhalov D.W., Gornostyrev Y.N., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in g-Iron. *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 99. p. 247205.
13. Slane J.A., Wolverton C., Gibala R. Experimental and Theoretical Evidence for Carbon Vacancy Binding in Austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol. 35, no. 8. pp. 2239–2245.
14. Ponomareva A.V., Gornostyrev Yu.N., Abrikosov I.A. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities. *Physical Review B*. 2014. Vol. 90. P. 014439.

¹ Ridnyi Yaroslav Maksimovich is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.
E-mail: yaroslav@physics.susu.ac.ru

² Mirzoev Aleksander Aminulaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

³ Mirzaev Dzhahal Aminulovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Department of Physical Metallurgy and Material Science, Southern Ural State University.

E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

15. Nadutov V.M. *Mezhatomnoe vzaimodeystvie i raspredelenie atomov vnedreniya v zhelezo-azotistykh i zhelezo-uglerodistykh splavakh. Avtoreferat na soiskanie uchyenoy stepeni doktora fiziko-matematicheskikh nauk* (Interatomic interaction and distribution of interstitial atoms in iron-nitrogenous and iron-carbon alloys. Dr. phys. and math. sci. synopsis of diss.). Kiev: IMF NAN Ukrainy im. G.V. Kurdyumova, 1997. 55 p. (in Russ.).
16. Gavrilyuk V.G. *Raspredelenie ugleroda v stali* (Carbon distribution in steel). Kiev: Naukova Dumka. 1987. p. 208. (in Russ.).
17. Oda K., Fujimura H., Ino H. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ -iron. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1994. Vol. 6, no. 3. p. 679. doi:10.1088/0953-8984/6/3/008.
18. Blanter M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite. *Acta Metallurgica*. 1999. Vol. 41. pp. 7–8.
19. Mogutnov B.M., Tomilin N.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika zhelezo-uglerodistykh splavov* (Thermodynamics of iron-carbon alloys). Moscow, Metallurgiya Publ. 1972. 328 p. (in Russ.).
20. Mou Y., Aaronson H.I. The carbon-carbon interaction energy in alpha Fe-C alloys. *Acta Metallurgica*. 1989. Vol. 37, Issue 3. pp. 757–765.
21. Kozheurov V.A. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*. 1965. no. 2. pp. 10–16. (in Russ.).
22. Dunn W.W., McLellan R.B. The Application of Quasi-chemical Solid Solution Model to Carbon Austenite. *Metall Trans*. 1970. Vol. 1, no. 5. pp. 1263–1265.
23. McLellan R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions. *Acta Metallurgica*. 1987. Vol. 35, no. 8. pp. 2151–2156.
24. Timoshevskii A.N., Yablonovskii S.O. Ab-initio modeling of the short range order in Fe-N and Fe-C austenitic alloys. *Functional Materials*. 2007. Vol. 99, no. 4. pp. 517–522.
25. Medvedeva N.I., Park M.S., Aken D.C.V., Medvedeva J.E. First-principles study of Mn, Al and C distribution and their effect on stacking fault energies in fcc Fe. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 582. pp. 475–482.
26. Ridnyi Ya.M., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Raschjot iz pervyh principov jenergij vzaimodejstvija mezhdu atomami ugleroda v antiferromagnitnom dvuhslojnom GCK-zheleze (Ab-initio calculation of interaction energies between carbon atoms in a antiferromagnetic double-layer FCC-iron). *Bulletin of South Ural State University. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*. 2014. Vol. 6, no. 4. pp. 53–58. (in Russ.).
27. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science. *Computer Physics Communications*. 2002. Vol. 147. pp. 71–76.
28. Cottenier S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. 2004. Available at: [http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf].
29. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976. Vol. 13, no. 12. pp. 5188–5192.
30. Ridnyi Ya.M., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Ab-initio modelirovanie vliyaniya blizhnego okruzheniya primesey ugleroda na energiyu ikh rastvoreniya v GTsK-zheleze (Ab-initio simulation of influence of short-range ordering carbon impurities on the energy of their dissolution in the FCC-iron). *Bulletin of South Ural State University. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*. 2013. Vol. 5, no. 2. pp. 108–116. (in Russ.).
31. Onink M., Brakman C.M., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J., Van der Zwaag S., Root J.H., Konyer N.B. The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C as functions of carbon concentration and temperature. *Scripta Metallurgica Et Materialia*. 1993. Vol. 29, no. 8. pp. 1011–1016.
32. Deyanov R.Z., Eremin N.N., Urusov V.S. ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binary. Programma rascheta neuporyadochennykh sverkhyaček dlya modelirovaniya tverdykh rastvorov zameshcheniya (Calculation of unordered supercells for simulation of substitution solid solution). Moscow, 2006–2007. [<http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>].
33. Ridnyi Ya.M., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Ab-initio modelirovanie energii rastvoreniya atoma ugleroda v paramagnitnom GTsK-zheleze (Ab-initio simulation of dissolution energy of carbon atom in the paramagnetic state of FCC-iron). *Bulletin of South Ural State University. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*. 2014. Vol. 6, no. 3. pp. 86–91. (in Russ.).

Received 7 March 2015