

# AB-INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ РАСТВОРЕНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА В ПАРАМАГНИТНОМ ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ<sup>1</sup>

Я.М. Ридный<sup>2</sup>, А.А. Мирзоев<sup>3</sup>, Д.А. Мирзаев<sup>4</sup>

С использованием программного пакета WIEN2k проведено ab-initio моделирование равновесной структуры и свойств ГЦК-железа с примесями углерода. Произведено вычисление энергии растворения атомов углерода в парамагнитном ГЦК-железе. Вычисленное значение энергии растворения составило  $0,25 \pm 0,09$  эВ.

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

## Введение

Углеродистая сталь – это наиболее распространённый конструкционный материал в машиностроении. Углерод, растворённый в железе, повышает его прочность в несколько раз. 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 и условия охлаждения изделий от температуры аустенизации, при которой железо существует в виде ГЦК-фазы ( $\gamma$ -Fe). Эта фаза термодинамически стабильна в интервале температур между 911 и 1391 °С, но при растворении углерода температурный интервал устойчивости  $\gamma$ -фазы расширяется. Однако, кристаллы  $\gamma$ -фазы можно получить при старении сплавов Fe-Cu. Выделяющиеся при распаде мелкие частицы  $\gamma$ -Fe в этом случае устойчивы до 0 К, и, именно благодаря их исследованию, стало известно, что при низких температурах  $\gamma$ -Fe является антиферромагнетиком с точкой Нееля 70 К, а выше нее превращается в парамагнетик, у которого атомный магнитный момент составляет  $0,6 \mu_B$  [2–3]. В парамагнитном состоянии внутри объёма кристалла вследствие теплового движения атомных моментов могут возникать различные локальные магнитные структуры (локальные флуктуации магнитного порядка). Если атом углерода попадает 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. В статье 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  $q$ , которые вращаются вокруг оси соответствующей направлению бейновской деформации (001). Было получено, что в ГЦК-железе наиболее стабильными являются: антиферромагнитное однослойное АФМ1-состояние и состояние, полученное методом SS с  $q = 0,3$ . Однако, в цитируемой работе не изучалось влияние парамагнетизма на энергетические характеристики примесных атомов (например энергия растворения углерода в ГЦК-железе).

Растворение углерода в ГЦК-железе представляет собой эндотермическую реакцию (протекает с поглощением тепла). Экспериментальные значения энергии растворения и значения, полученные с помощью термодинамической оценки, приведены в ряде работ [7–9], из анализа которых можно сделать вывод, что она лежит в интервале от 0,36 до 0,42 эВ. Попытки компьютерного моделирования энергии растворения углерода были предприняты в работах [1, 10–12], но в

<sup>1</sup> Данная работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-00138.

<sup>2</sup> Ридный Ярослав Максимович – студент, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: yaroslav@physics.susu.ac.ru

<sup>3</sup> Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

<sup>4</sup> Мирзаев Джалал Аминулович – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра физического металловедения и материаловедения, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: mirzaev@physmet.susu.ac.ru

них использовались только упорядоченные магнитные состояния, тогда как реальное парамагнитное ГЦК-железо является неупорядоченным.

Очень интересно оценить диапазон возможных значений энергии растворения, как функцию локального магнитного порядка. Поэтому в данной работе предложен метод моделирования парамагнитного состояния и проведён расчёт энергии растворения углерода. Различные неэквивалентные магнитные конфигурации были получены с помощью программы BINAR [13].

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 во второй координационной сфере для рассматриваемой конфигурации от статистических средних значений для полностью неупорядоченной бинарной смеси (критерий согласия Пирсона  $\chi^2$ ). В результате определялись магнитные конфигурации, в наибольшей степени соответствующие неупорядоченной ориентации атомных магнитных моментов по узлам суперячейки.

## Методы

В данной работе расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом LAPW, с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k [14], обеспечивающим высокую точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров. Это наиболее точные методы используемые в рамках теории функционала плотности DFT [15]. Для расчётов использовался мощный вычислительный комплекс Торнадо [16]. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака [17] с сеткой  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -точек зоны Бриллюэна, для оптимизации геометрических параметров, и сеткой из  $7 \times 7 \times 7$   $k$ -точек, для обеспечения точности расчёта полной энергии системы в 1 мРб. Расчёты проводились при значениях параметров моделирования [18], параметр сходимости  $K_{\max} = 5$  а.е.<sup>-1</sup>, радиусы МТ-сфер  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,00$  а.е.,  $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1,20$  а.е.

Температурный диапазон существования ГЦК-железа лежит выше 1000 К, но особенности программного пакета WIEN2k позволяют провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. Поэтому при моделировании ГЦК-железа объёмная минимизация не проводилась, а равновесные параметры решётки были взяты из экспериментальной работы Онинка [19] для  $T = 1400$  К:  $a = 3,667$  Å – для чистого ГЦК-Fe и  $a = 3,687$  Å – для системы из 32 атомов железа и растворённого атома углерода. Магнитные конфигурации, по которым происходило усреднение, строились с помощью программы BINAR.

Для определения энергии растворения углерода относительно фазы графита использовалась формула:

$$\Delta H = E(\text{Fe}_{32}\text{C}) - E(\text{Fe}_{32}) - E(\text{C}), \quad (1)$$

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,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ).

## Растворение углерода в ГЦК-железе

В данной работе, с помощью программы BINAR были получены 16 различных неэквивалентных магнитных конфигураций. Среди них были выбраны 5, лежащих ниже остальных по энергии, конфигураций (рис. 1). По известной разности энергии  $n$ -конфигурации системы и энергии системы в наименьшем (основном состоянии), была вычислена каноническая статсумма ( $S$ ):

$$S = \sum_{n=1}^5 S_n, \quad (2)$$

$$S_n = \exp(-(E_n - E_0)/kT), \quad (3)$$

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

Из отношения вклада в статсумму от данной конфигурации к всей статсумме была вычислена вероятность существования магнитного состояния и, соответственно, степень влияния данного состояния на энергию растворения углерода в ГЦК-железе.

$$P = \frac{S_n}{S} \quad (4)$$

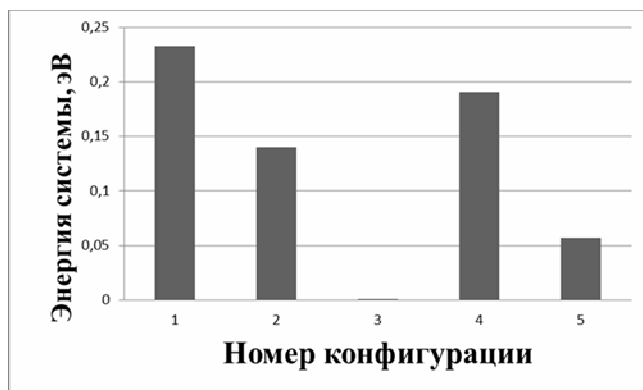


Рис. 1. График зависимости энергии системы от номера конфигурации. Энергии систем взяты относительно энергии самой низкой конфигурации

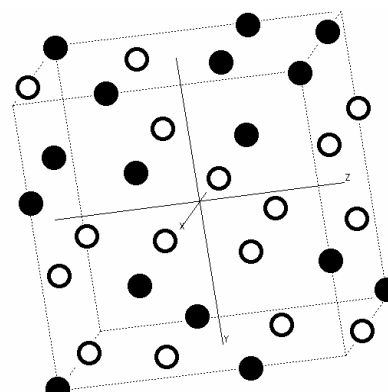


Рис. 2. Магнитная конфигурация суперячейки из 32 атомов железа, использованная для моделирования парамагнитного состояния в ГЦК-железе, обладающая наименьшей энергией: ● – атомы железа со спином вверх, ○ – со спином вниз

При растворении углерод не равномерно расталкивает ближайшие атомы железа, в зависимости от конфигурации, но в среднем на 6,1 %. Это меньше чем при растворении в немагнитном (НМ) 7,5 % и антиферромагнитном двухслойном (АФМД) 6,5 % состояниях. Значения энергии растворения углерода и соответствующие вероятности существования различных магнитных структур внесены в табл. 1.

Таблица 1  
Вероятность существования 5 различных парамагнитных конфигураций матрицы ГЦК-железа и энергия растворения углерода в них

Номер конфигурации	Вероятность	Энергия растворения, эВ
1	6 %	-0,08
2	14 %	0,24
3	44 %	0,3
4	9 %	0,19
5	27 %	0,29

Из анализа табл. 1 видно, что энергия растворения в парамагнитном состоянии составила  $0,25 \pm 0,09$  эВ. Сравнение значений энергии растворения углерода для концентрации 3 ат. % углерода, проведено в табл. 2.

Таблица 2  
Энергии растворения углерода в парамагнитном ГЦК-железе

Работа	Энергия растворения, эВ
Данная работа	$0,25 \pm 0,09$
Данная работа (АФМД)	0,34
Эксп.[7]	0,36
Термодин. [8]	0,42
Эксп.[9]	$0,42 \pm 0,02$

Результаты табл. 2, показывают, что учёт парамагнетизма снижает энергию растворения углерода на 35 %. Однако, значение энергии, полученное теоретически, неплохо совпадает с экспериментальными результатами, что говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования им других энергетических характеристик, таких как энергия взаимодействия, вклад упругих эффектов и т.д.

### Заключение

1. Результат усреднения по наиминимум по энергии магнитным конфигурациям, наиболее близким к парамагнитному беспорядку, показал, что после внедрения в решётку  $\gamma$ -железа атом углерода расталкивает ближайшие атомы железа в среднем на 6,1 %, что меньше чем при растворении в НМ 7,5 % и АФМД 6,5 % состояниях.

2. Энергия растворения углерода в парамагнитном состоянии  $\gamma$ -Fe составила  $0,25 \pm 0,09$  эВ. Таким образом, учёт парамагнетизма снижает энергию растворения на 35 %. Однако, значение энергии, полученное этим методом, неплохо совпадает с экспериментальными результатами, что говорит о его работоспособности.

### 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  $\gamma$ - $\alpha$  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  $\gamma$ -iron / M. Marsman, J. Hafner // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 224409.

7. Gustafson, P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system / P. Gustafson // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 1985. – Vol. 14. – Issue 5. – P. 259–267.

8. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 206 с.

9. 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.

10. 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.

11. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in  $\gamma$ -Iron / D.W. Boukhvalov, Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – P. 247205.

12. 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.

13. Деянов, П.З. ODSS(Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binar Программа расчета неупорядоченных сверхячеек для моделирования твердых растворов замещения / П.З. Деянов, Н.Н. Еремин, В.С. Урусов. – М., 2006–2007. – <http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>

14. 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.

15. 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](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf)

16. <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>

17. 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.

18. 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.

19. 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.

Поступила в редакцию 19 мая 2014 г.

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2014, vol. 6, no. 3, pp. 86–91*

## AB-INITIO SIMULATION OF DISSOLUTION ENERGY OF CARBON ATOM IN THE PARAMAGNETIC STATE OF FCC-IRON

Ya.M. Ridnyi<sup>1</sup>, A.A. Mirzoev<sup>2</sup>, D.A. Mirzaev<sup>3</sup>

Ab-initio simulation of an equilibrium structure and FCC-iron characteristics was carried out using the WIEN2k software package. The dissolution energy of a carbon atom in the paramagnetic states of FCC-iron was calculated according to statistical methods, obtaining the result of  $0,25 \pm 0,09$  eV.

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

### 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. p. 214103.
2. Acet M., Wassermann E.F., Andersen K., Murani A., Scharpf O. The Role of the Nature of Magnetic Coupling on the Martensitic Transformation in Fe-Ni. *Journal de Physique IV France*. 1997. Vol. 7, no. C5. pp. 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  $\gamma$ - $\alpha$  transition in iron: First-principles calculations of the bain transformation path. *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. p. 094111. DOI: <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. Gustafson P. Thermodynamic evaluation of the Fe-C system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1985. Vol. 14. Issue 5. pp. 259–267.
8. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika splavov zheleza* (Thermodynamics of ferroalloys). Moscow, Metallurgiya, 1984. 206 p. (in Russ.).
9. 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.
10. 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.024115>
11. 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. pp. 247205.

<sup>1</sup> Ridnyi Yaroslav Maksimovich is Student, South Ural State University.

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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> Mirzaev Dzhalal 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

12. Slane J.A., Wolverson 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.

13. Deyanov R.Z., Eremin N.N., Urusov V.S. *ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binary. Programma rascheta neuporyadochennykh sverkhycheeek 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>].

14. Schwarz K., Blaha P., Madsen P. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science. *Computer Physics Communications*. 2002. Vol. 147. pp. 71–76.

15. Cottenier S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. 2004. [[http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks//DFT\\_and\\_LAPW-2\\_cottenier.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks//DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf)].

16. <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>

17. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976. Vol. 13, no. 12. pp. 5188–5192.

18. 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). *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika. Mekhanika. Fizika»*. 2013. Vol. 5, no. 2. pp. 108–116. (in Russ.).

19. Onink M., Brakman C.M., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J., Van der Zwaag S., Root J.H., Kon-  
yer 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.

*Received 19 May 2014*