

# ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА В ПАРАМАГНИТНОМ $\gamma$ -ЖЕЛЕЗЕ

*А. В. Пономарева<sup>a,\*</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>b,c</sup>, И. А. Абрикосов<sup>a,d</sup>*

*<sup>a</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
119049, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> ЗАО Институт квантового материаловедения  
620075, Екатеринбург, Россия*

*<sup>c</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

*<sup>d</sup> Институт физики, химии и биологии (IFM), Линчёпингский университет  
SE-581 83, Линчёпинг, Швеция*

Поступила в редакцию 28 августа 2014 г.

Расчет энергий взаимодействия атомов углерода в парамагнитном ГЦК-железе (аустенит) выполнен в рамках теории функционала электронной плотности. Для описания точечных дефектов в парамагнитной матрице использовался статистический подход, учитывающий локальные магнитные флуктуации и атомную релаксацию в окрестности примеси. Показано, что наряду с локальными деформациями магнетизм дает существенный вклад в энергии растворения и взаимодействия атомов углерода. Величина энергии взаимодействия углерод–углерод свидетельствует о значительном отталкивании между ними на первой и второй координационных сферах и согласуется с оценками, получаемыми из экспериментальных данных по активности углерода.

DOI: 10.7868/S0044451015040163

рующегося в процессе термомеханической обработки.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что стали и сплавы на основе системы Fe–C известны с античных времен, они продолжают оставаться главными конструкционными материалами, широко используемыми в различных областях современной техники. Причиной этого является доступность основных компонент (Fe и C) и разнообразие свойств, достигаемых путем реализации различных (мезо) структурных состояний в сталях [1, 2]. Присутствие углерода оказывает существенное влияние на фазовое равновесие, протекание полиморфных превращений, а также приводит к образованию карбидных фаз. Поэтому фундаментальное понимание термодинамических свойств системы Fe–C является необходимым для прогнозирования фазового и структурного состояния, форми-

Хорошо известно [3], что растворимость примесей внедрения (C, N) в ГЦК-железе (аустенит) гораздо выше, чем в ОЦК-железе (феррит) благодаря меньшей величине деформаций, сопровождающих внедрение примеси в октаэдрическое междоузлие в ГЦК-решетке. Кроме того, в энергетике примесей существенную роль играют особенности электронной и магнитной структур [4, 5]. Электронный вклад является доминирующим во взаимодействии примесей внедрения на первой координационной сфере (КС); на более далеких КС энергия взаимодействия определяется деформационным механизмом [6, 7]. Хотя рентгено- и нейтронографические исследования [8] не обнаруживают отклонений от хаотического распределения атомов углерода, результаты мессбауэровских измерений свидетельствуют об отталкивании между соседними атомами углерода, расположенными в первой и второй координационных сферах, как в аустените, так и в

\*E-mail: alenaponomareva@yahoo.com

феррите [9–11]. В частности, в работе [12] показано, что мессбауэровские спектры аустенита указывают на «блокировку» октапоров в первой и второй координационных сферах внедренного углерода. Анализ мессбауэровских данных приводит к неожиданному выводу [11], что энергия отталкивания атомов углерода на второй координационной сфере примерно вдвое больше, чем на первой.

Для построения последовательной модели, описывающей термодинамику твердых растворов Fe–C, необходимо знать энтальпию растворения  $H_{sol}$  и энергию взаимодействия  $E_{CC}^{int}$  атомов углерода. Теоретические оценки величин  $H_{sol}$  и  $E_{CC}^{int}$ , полученные из анализа экспериментальных данных, с использованием феноменологических моделей [6, 11, 13], не являются достаточно надежными [14]. Расчеты *ab initio*  $H_{sol}$  и  $E_{CC}^{int}$  в аустените были проведены методами теории функционала плотности для различных модельных магнитных структур (немагнитное [14, 15], ферромагнитное [16] и антиферромагнитное [14] состояния). В то же время истинное состояние аустенита в области температур его существования является парамагнитным, что должно быть принято во внимание при расчете термодинамических параметров сплава.

Имеется несколько подходов к моделированию парамагнитного состояния методами *ab initio*. Динамическая теория среднего поля (dynamic mean field theory, DMFT) [17] является наиболее последовательной в одноузельном приближении. Однако уменьшение симметрии из-за введения примесей приводит к тому, что расчеты DMFT становятся слишком трудоемкими. Более эффективным здесь оказывается подход, основанный на модели разупорядоченных локальных моментов (disordered local moments, DLM) [18, 19]. Но до недавнего времени метод DLM использовался только в рамках приближения когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [20] и поэтому был неприменим для исследования дефектов кристаллической решетки, вызывающих большие локальные искажения. Комбинированный подход с использованием DLM и метода суперъячеек был недавно предложен и успешно применен для моделирования свойств соединения CrN [21]. В работе [5] мы обобщили этот метод для расчета свойств парамагнитных материалов с примесями и продемонстрировали его надежность и численную эффективность для расчета энтальпии растворения  $H_{sol}$  примесей внедрения (C, N) и замещения (V, Nb) в аустените.

В данной работе мы используем предложенный в [5, 21] метод для расчета энергии взаимодействия

атомов углерода в парамагнитном ГЦК-железе в зависимости от их взаимного расположения. Полученные результаты демонстрируют существенный вклад локальной магнитной поляризации в окрестности примеси не только в величину  $H_{sol}$  [5], но и в  $E_{CC}^{int}$ .

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

### 2.1. Детали расчета

Расчеты взаимодействия атомов углерода были проведены методами теории функционала электронной плотности, реализованными на базе проекторов плоских волн (PAW) в пакете VASP [22–24]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) [25]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Критерий сходимости для электронной подсистемы был выбран  $10^{-4}$  эВ для двух соседних итераций. Релаксация атомных позиций была получена путем вычисления сил Хеллмана–Фейнмана [26, 27] и тензора напряжений с использованием метода сопряженного градиента и проводилась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на атомы, не становились порядка  $10^{-3}$  эВ/Å, при этом объем и форма суперъячейки оставались фиксированными. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием метода Метфесселя–Пакстона [28] с параметром размытия 0.1 эВ и схемы Монхорста–Пака [29] с сеткой размерами  $2 \times 2 \times 2$ . Мы проверили, что при расчетах на сетке размером  $4 \times 4 \times 4$  значение энтальпии растворения меняется менее чем на 0.002 эВ. Атомы углерода размещались в октаэдрических позициях. Моделирование проводилось с использованием периодических суперъячеек Fe<sub>108</sub>, Fe<sub>108</sub>C<sub>1</sub>, Fe<sub>108</sub>C<sub>2</sub>. Поскольку при высокой температуре, соответствующей области стабильности ГЦК-железа, становятся существенными эффекты термического расширения, которые не учитываются при вычислении полной энергии в теории функционала плотности при  $T = 0$  К, экспериментальный параметр решетки  $\gamma$ -железа не соответствует минимуму расчетной полной энергии (теоретическое значение давления на экспериментальном параметре решетки  $P \approx 12.8$  ГПа). Таким образом, в данной работе мы использовали экспериментальное значение высокотемпературного параметра решетки ГЦК-железа  $a = 3.6467$  Å (при  $T \sim 1200$  К [30]) для суперъячеек Fe<sub>108</sub>C<sub>1</sub> и, вычислив среднее давление для набора магнитных распределений, рас-

считывали энергии  $\text{Fe}_{108}$  и  $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$  на параметрах решетки, которые позволили сохранить постоянным среднее давление для рассмотренных концентраций примеси. В итоге, мы использовали параметр решетки  $a = 3.64 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}_{108}$ , а также  $a = 3.6530 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$ , в которых атомы примеси размещаются на третьей, четвертой и пятой координационных сферах относительно друг друга и  $a = 3.6542 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$ , где атомы углерода являются первыми и вторыми соседями. Детальное обсуждение правоты описанной выше схемы дано в работе [5].

## 2.2. Моделирование магнитного беспорядка

Как правило, свойства высокотемпературной парамагнитной фазы не могут быть адекватно воспроизведены немагнитным расчетом [31]. Более адекватное описание обеспечивается с помощью модели DLM [20], используемой в этой работе. Парамагнитное состояние ГЦК-железа (без примесей) задавалось в схеме магнитных специальных квазиупорядоченных структур (special quasirandom structures, SQS) [21, 32]. Рассматривался неупорядоченный сплав  $\text{Fe}_{50\uparrow}\text{Fe}_{50\downarrow}$ , в котором атомы Fe имели коллинеарные, но случайно распределенные ориентации магнитных моментов. SQS выбирались из условия, что параметры ближнего порядка Уоррена–Каули для атомов со спином вверх и вниз стремились к нулю на шести координационных сферах. Заметим, что модель SQS описывает статическую картину «замороженных» магнитных неупорядоченных моментов, т. е. не учитывает динамики спинов. Поскольку диффузия атомов на несколько порядков медленнее флуктуаций магнитных степеней свободы, за время между диффузионными прыжками в окрестности примеси реализуется множество различных магнитных конфигураций. Чтобы учесть динамическое поведение магнитной системы, мы должны аппроксимировать парамагнитное состояние с помощью набора магнитных конфигураций, а затем усреднить по ансамблю индивидуальных суперъячеек.

Метод отбора магнитных реализаций (magnetic sampling method, MSM) для исследования магнитного беспорядка и термодинамики парамагнетиков был предложен в работе [21]. В MSM рассматривается большой набор структур с различными случайно сгенерированными магнитными конфигурациями, в каждой из которых полный магнитный момент равен нулю, однако параметры ближнего порядка, как правило, не равны нулю. Скользящее среднее их энергий берется в качестве потенциальной энергии

неупорядоченного парамагнитного состояния. Было показано [21], что при использовании MSM для описания высокотемпературного парамагнитного нитрида хрома CrN (без дефектов) кумулятивная средняя энергия совпадает с энергией SQS уже при 40 магнитных выборках. Кроме того, результаты MSM для термодинамических свойств CrN находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными методом моделирования DLM — молекулярной динамики (DLM-MD) [33], где динамическое поведение парамагнитной системы учитывалось в явном виде.

Опишем теоретический метод, использованный нами для расчета энтальпии растворения изолированной примеси и энергий взаимодействия между примесями, следуя работе [5]. Предложенная схема, основанная на идее объединения методов MSM и магнитной SQS, состоит в следующем. Во-первых, мы используем метод магнитной SQS для описания парамагнитного железа. Затем, мы вычисляем энергии различных магнитных реализаций, которые получены путем изменения позиций примеси внутри ячеек SQS, используемых для чистого железа. В нашем случае мы использовали 50 расположений примеси на различных позициях магнитных ячеек SQS. Наконец, полученные энергии усредняются, что дает потенциальную энергию парамагнитного сплава  $\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle$  с концентрацией  $c$ , определяемой размерами ячейки SQS. Отметим, что нашей целью является аппроксимация потенциальной энергии парамагнитного сплава при высокой температуре. Таким образом, энергии  $\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle$  должны быть определены посредством (термического) усреднения при определенной температуре по «быстрым» магнитным степеням свободы. Эта энергия, рассчитываемая относительно стандартного состояния (например, ферромагнитного), является экстенсивной величиной, поэтому при ее вычислении усреднению подлежит полная энергия сплава на атом:

$$\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \sum_{\sigma} P_{\sigma} E_{\sigma}, \quad (1)$$

где  $E_{\sigma}$  — энергия магнитной реализации  $\sigma$  (полная энергия ячейки на атом),

$$Z = \sum_{\sigma} Z_{\sigma} = \sum_{\sigma} \omega_{\sigma} \exp\{-\beta E_{\sigma}\}$$

— каноническая статистическая сумма,  $\beta = -1/k_B T$ ,  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — температура,  $\omega_{\sigma}$  — кратность состояния  $\sigma$ , в данном случае  $\omega_{\sigma} = 1$ ;  $P_{\sigma} = Z_{\sigma}/Z$  — вероятность пребывания в состоянии  $\sigma$ . Энтальпия растворения

примеси X в  $\gamma$ -железе в пределе разбавленного сплава определялась следующим образом:

$$\langle H_{sol} \rangle = \frac{\partial \Delta H_f}{\partial c}, \quad (2)$$

где

$$\Delta H_f = \langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle - (1-c)\langle E(\text{Fe}) \rangle - cE(\text{X}) \quad (3)$$

— энтальпия образования твердого раствора,  $c$  — концентрация примеси,  $E(\text{X})$  — энергия основного состояния примеси,  $\langle E(\text{Fe}) \rangle = E_{SQS}(\text{Fe})$ ;

$$\begin{aligned} \langle H_{sol} \rangle &= \left. \frac{\partial \langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle}{\partial c} \right|_{c \rightarrow 0} + \langle E(\text{Fe}) \rangle - E(\text{X}) = \\ &= \frac{\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle - \langle E(\text{Fe}) \rangle}{c} + \langle E(\text{Fe}) \rangle - E(\text{X}). \end{aligned} \quad (4)$$

Для расчета энтальпии растворения примеси внедрения ( $c = 1/(N+1)$ ) формула (4) приводится к виду

$$\langle H_{sol} \rangle = (N+1)\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle - N\langle E(\text{Fe}) \rangle - E(\text{X}), \quad (5a)$$

энтальпия растворения пары атомов ( $c = 2/(N+2)$ ) равна

$$\langle H_{sol} \rangle = 1/2 \{ (N+2)\langle E(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle - N\langle E(\text{Fe}) \rangle - \langle E(\text{Fe}) \rangle \} - E(\text{X}), \quad (5b)$$

где  $N$  — число атомов Fe. Для вычисления энергии взаимодействия  $E_{CC}^{int}$  атомов углерода в парамагнитном железе использовалось следующее уравнение:

$$\langle E_{CC}^{int}(i) \rangle = \langle E(i) \rangle - \langle E(k) \rangle, \quad (6)$$

где  $\langle E(i) \rangle = \langle E^i(\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c) \rangle$  — средняя энергия парамагнитного ГЦК-железа с двумя атомами углерода, расположенными на  $i$ -й координационной сфере (КС) друг относительно друга,  $k$  соответствует удаленной координационной сфере, для которой взаимодействие примесей пренебрежимо мало. Как будет показано ниже, средняя энергия реализаций для  $k = 5$  может приниматься за энергию среды с невзаимодействующими примесями.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Локальные деформации и магнитная структура в окрестности углерода в матрице ГЦК-железа

Растворение одиночной примеси в ГЦК-железе было нами подробно рассмотрено в работе [5]. Сравним их с искажениями, вызываемыми парой примесей. Рассмотрим при этом два случая: пара примесей, расположенных в первой и пятой координационных сферах по отношению друг к другу. На рис. 1

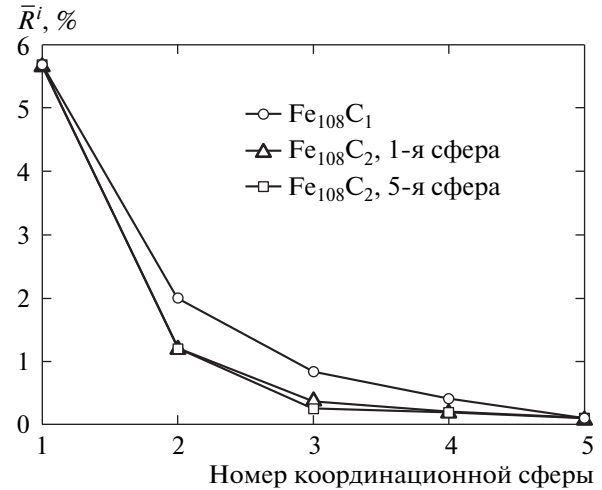


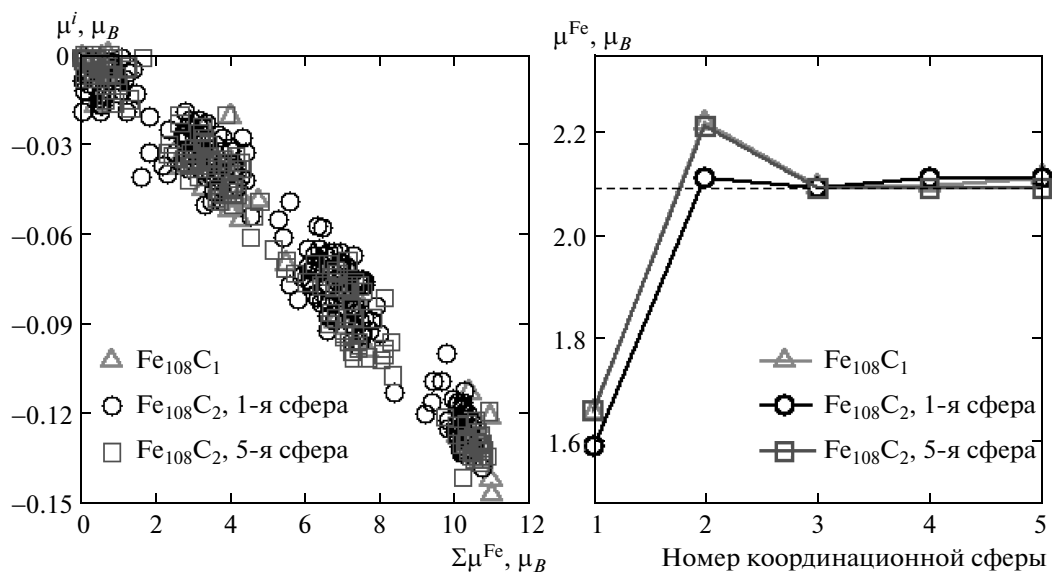
Рис. 1. Средние относительные смещения  $\bar{R}^i$  (%) позиций атомов матрицы в первых пяти координационных сферах вокруг одиночной примеси (треугольники) и парных примесей, расположенных в первой и пятой координационных сферах (соответственно кружки и квадраты)

представлены средние искажения  $\bar{R}^i$  (%) позиций атомов матрицы в первых пяти координационных сферах вокруг одиночной примеси (треугольники) и вокруг каждой из пар примесей. Средние искажения вычислялись по формуле

$$\bar{R}^i = \frac{1}{n} \sum_{\sigma=1}^n \frac{1}{m_i} \sum_{l=1}^{m_i} \frac{r_l^i - r_{ideal}^i}{r_{ideal}^i}, \quad (7)$$

где  $r_l^i$  — расстояние между атомом Fe, расположенным в позиции  $l$   $i$ -й координационной сфере (КС) примеси, и примесным атомом C в релаксированной суперъячейке,  $r_{ideal}^i$  — соответствующее расстояние в идеальной ячейке;  $m_i$  — количество атомов железа в  $i$ -й КС; внутреннее суммирование проводится по  $i$ -й КС, внешнее — по  $n$  MSM-SQS-конфигурациям  $\sigma$ .

На рис. 1 видно, что при внедрении углерода в решетке возникают дилатации, быстро уменьшающиеся от максимального значения  $\bar{R}^1 \sim 5.7\%$  на первой КС до нуля на пятой КС. При этом деформации вокруг одиночной примеси и вокруг каждой из примесей, расположенных относительно друг друга на пятой КС, практически совпадают. Для суперъячеек, соответствующих конкретным реализациям магнитного беспорядка, в которых примеси являются ближайшими соседями, величина  $\bar{R}^1$  совпадает, а на второй и третьей КС оказывается выше, чем в случа-



**Рис. 2.** Индуцированные магнитные моменты  $\mu_i$  на атомах примеси в зависимости от суммарного магнитного момента атомов матрицы в первой КС вокруг примеси  $\sum \mu^{\text{Fe}}$  (левая панель), а также среднее абсолютное значение магнитных моментов на атомах Fe в зависимости от координационной сферы вокруг атома углерода. Усреднение проводится по MSM-SQS-реализациям. Рассчитанный средний магнитный момент атомов Fe в чистом парамагнитном ГЦК-железе с экспериментальным параметром решетки  $a = 3.64 \text{ \AA}$  показан горизонтальной штриховой линией (правая панель)

ях одиночной и далеких друг от друга примесей. Таким образом, если примеси углерода являются ближайшими соседями, то вносимые ими искажения не складываются аддитивно, а частично компенсируют друг друга и немонотонно изменяются в зависимости от номера координационной сферы.

Рассмотрим влияние примеси на магнитные свойства матрицы. Как видно на рис. 2 (правая панель), на первой КС вокруг примесей C происходит существенное уменьшение величины магнитного момента Fe (примерно на 20–23 %) по сравнению с матрицей. Величины магнитных моментов для ячеек, где атомы примеси расположены на пятой КС, совпадают со значениями для одиночных примесей, еще раз указывая на то, что эти примеси ведут себя практически как одиночные. Однако в случае пары примесей C в первой КС магнитные моменты атомов матрицы на первых двух сферах уменьшаются сильнее, чем в случае одиночных примесей. Также на рис. 2 (правая панель) видно, что экранирование примесей во всех случаях, рассмотренных в данной работе, является достаточно эффективным. Действительно, возмущение магнитных моментов становится малым уже на третьей сфере атомов Fe, окружающих примесь.

Так же, как и в случае с одиночной примесью [5], на каждом из пары атомов углерода появляется небольшой индуцированный магнитный момент, величина которого изменяется от 0 до  $-0.15 \mu_B$  в зависимости от величины намагниченности на первой КС атомов Fe (рис. 2, левая панель). При этом мы не видим существенной разницы в поведении магнитного момента примеси для случая одиночного и парных дефектов. Появление индуцированного магнитного момента на атомах углерода наблюдались, например, в мультислоях Fe/C [34] и поверхностях раздела графен/Ni(111) [35]. Так, магнитный момент порядка  $0.05 \mu_B$  был обнаружен на атоме углерода с помощью рентгеновского магнитного дихроизма (XMCD) при комнатной температуре в системе Fe/C [34], а в системе графен/Ni(111) [35] магнитный момент на атомах углерода менялся в интервале  $0.05\text{--}0.1 \mu_B$ . Появление индуцированного магнитного момента на атомах углерода связано с сильной гибридизацией между  $p_z$ -электронами C и валентными  $3d$ -электронами Fe (или Ni) [5, 34, 35].

Отметим, что направление магнитного момента на атоме примеси антипараллельно суммарному магнитному моменту атомов Fe, окружающих углерод в первой КС. Данный эффект присутствует

во всех рассмотренных случаях и чем больше магнитный момент в первой КС, тем больше величина магнитного момента на примесях (рис. 2, левая панель). Под величиной магнитного момента в первой КС подразумевается сумма магнитных моментов атомов Fe  $\sum \mu^{\text{Fe}}$ , взятых со своими знаками. Если в первой КС содержатся три атома со спинами вверх и три атома со спинами вниз, то  $\sum \mu^{\text{Fe}}$  будет близок к нулю. В противоположном предельном случае, если первая КС имеет ферромагнитную структуру,  $\sum \mu^{\text{Fe}}$  будет близок к  $12\mu_B$ . Как показали результаты расчетов, атомы на первой КС вокруг примеси углерода могут приобретать дополнительный магнитный момент по сравнению с аналогичными атомами в суперъячейке, моделирующей чистое железо. Из-за уменьшения магнитного момента на атомах железа вблизи примеси (рис. 2, правая панель) было бы логичным ожидать, что  $\sum \mu^{\text{Fe}}$  в Fe–C уменьшится по отношению к чистому железу. Однако, примерно для 40 % реализаций с одиночной примесью наблюдалось увеличение  $\sum \mu^{\text{Fe}}$ , которое появлялось благодаря возникновению в системе с примесью переходов с переворотом спина, так называемых спин-флип-переходов [СФП].

Как было показано нами ранее [5], возможная причина появления СФП в сплавах Fe–C заключается в сильной объемной зависимости парных обменно-корреляционных параметров классического гамильтониана Гейзенберга  $H = -\sum J_{ij}e_i e_j$ , обнаруживаемой в различных магнитных состояниях  $\gamma$ -железа (FM [36], DLM [5], спиновые спирали [37]). Из наших DLM-расчетов следует [5], что для  $\gamma$ -железа  $J^{\text{Fe-Fe}} < 0$  для параметров решетки, меняющихся в интервале от 3.50 Å до 3.63 Å, для больших значений параметра решетки величина  $J^{\text{Fe-Fe}}$  становится положительной и резко возрастает. Растягивающие напряжения вокруг примеси увеличивают расстояние между атомами железа в первой КС, что, в свою очередь, будет приводить к изменению знака параметра обменного взаимодействия между ними. Следовательно, атом углерода способен менять знак обменного взаимодействия в первой координационной сфере атомов Fe и содействовать формированию локальных объемов с частично или полностью ферромагнитной структурой. Этот вывод согласуется с полученными ранее результатами [4]. Важной особенностью магнитных реализаций, сформировавшихся в результате СФП и имеющих сильную магнитную поляризацию, является то, что для них локальная энтальпия растворения углерода ниже, чем для ячеек без переворота спина.

### 3.2. Энтальпии растворения и энергии взаимодействия примесей

На рис. 3 приведены значения средней энтальпии растворения пары атомов углерода ( $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$ ) в зависимости от расположения примесей в координационных сферах; для сравнения показана средняя энтальпия растворения одиночной примеси ( $\text{Fe}_{108}\text{C}_1$ ). При расчете энтальпии растворения атомов углерода в парамагнитном железе за основное принималось парамагнитное состояние, а для углерода — ГПУ-структура с экспериментальным параметром решетки  $a = 2.46 \text{ \AA}$  и соотношением  $c/a$ , равным  $6.65 \text{ \AA}$  [38]. Приведенные ниже значения получены при соблюдении условия сохранения равных давлений в ячейках  $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{108}\text{C}_1$  и Fe.

Значение энтальпии растворения, полученное нами ранее для одиночной примеси [5], равно  $H_{sol} = 0.2 \text{ эВ}$ . Экспериментальное значение энтальпии растворения находится в пределах 0.36–0.43 эВ [39–42]; возможные причины расхождения рассчитанных и экспериментальных значений обсуждались в работе [5]. Заметим, что величина погрешности выглядит большой в основном из-за малого значения энтальпии растворения углерода в ГЦК-железе, и по отношению к типичным значениям энергии растворения (1–2 эВ) она составляет 10–20%. Подобная погрешность является типичной для расчета *ab initio* для немагнитных и магнитоупорядоченных систем [43]. Это позволяет нам сделать вывод о

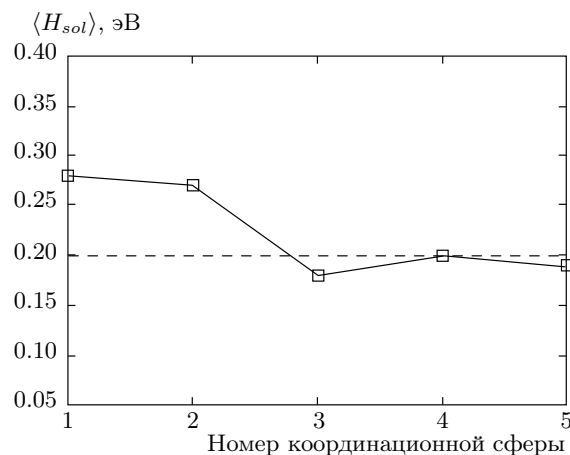


Рис. 3. Значения энтальпии растворения  $H_{sol}$  в сплаве  $\text{Fe}_{108}\text{C}_2$  в зависимости от расположения примесей в координационных сферах (квадраты). Для сравнения приведена полученная нами ранее [5] энтальпия растворения одиночной примеси в  $\text{Fe}_{108}\text{C}_1$  (штриховая линия)

том, что моделирование неупорядоченного магнитного состояния с помощью метода MSM-SQS дает надежные результаты, которые позволяют рассчитывать важные термодинамические характеристики сталей, например, пределы растворения карбидов и нитридов, с очень высокой точностью [5].

Перейдем к главному результату данной работы — к анализу взаимодействия примесей углерода в ГЦК-железе. Максимальное значение энергии растворения  $\langle H_{sol} \rangle$  получилось для примесей, расположенных на первой и второй КС (рис. 3). Это означает, что расположение атомов углерода при растворении в соседних междоузлиях и на второй КС является энергетически невыгодным. Значения  $H_{sol}$  для примесей на третьей, четвертой и пятой КС практически совпадают между собой и со значением для одиночной примеси. Практическое равенство энтальпий растворения для пары невзаимодействующих и одиночных примесей указывает на независимость  $H_{sol}$  от состава в рассматриваемом интервале концентраций. В работе [13] отмечается, что характерной особенностью твердых растворов углерода в аустените является одинаковая зависимость величины активности от температуры в широком интервале концентраций. Это указывает на то, что парциальная энтальпия углерода в аустените не зависит от его концентрации, т. е. энергия взаимодействия углерода с железом не изменяется вплоть до насыщения. Это совпадает с полученными нами результатами.

В таблице приведены рассчитанные значения энергий взаимодействия атомов углерода в зависимости от расположения примесей в матрице. Отметим, что незначительное отличие  $H_{sol}$  на пятой КС от  $H_{sol}$  для одиночной примеси, а также тот факт, что эта величина нормирована на 1 атом, необходимо учесть при сравнении рис. 3 и таблицы, где приведены значения, рассчитанные для пары атомов по формуле (6); при этом примеси, расположенные на пятой КС, считаются невзаимодействующими. В таблице видно, что между атомами углерода, расположенными на первой и второй координационных сферах, существует сильное отталкивание, а на третьей КС — слабое притяжение.

Как отмечалось во Введении, о наличии отталкивания между соседними атомами углерода, расположенными на первой и второй КС, ранее сообщалось в ряде работ [6, 11–14]. Используя статистические модели растворения углерода в аустените, на основании анализа экспериментальных данных авторы работы [13] показали, что эффективная энергия, характеризующая взаимодействие ато-

**Таблица.** Значения энергий взаимодействия атомов углерода  $\langle E_{CC}^{int}(i) \rangle$  в зависимости от расположения примесей, рассчитанные по формуле (6)

КС	$\langle E_{CC}^{int}(i) \rangle$ , эВ	
	Данная работа	Другие источники
1	0.18	0.145, $T = 1173$ К [6] 0.115, $T = 1573$ К [6] 0.17 [14] 0.15 [12] 0.086 [11, 44, 45]
2	0.17	0.169 [6] 0.5 [14] 0.40 [12]
3	-0.004	-0.042 [6] 0.13 [14]
4	0.004	0.004 [6] -0.09 [14]
5	0.0	0.004 [6]

мов углерода, составляет около 0.5 эВ. В то же время в работах [11, 44, 45] для энергии взаимодействия атомов углерода, расположенных на первой КС относительно друг друга, была получена оценка  $E_{CC}^{int}(1) \sim 0.086$  эВ. Используя данные мессбауэровской спектроскопии аустенита, авторы работ [45–47] получили энергии взаимодействия в интервале 0.004–0.089 эВ. Столь большая разница в экспериментальных оценках указывает на значительную неопределенность феноменологических моделей, используемых для анализа данных. Получаемые результаты являются скорее качественными из-за значительных трудностей в интерпретации мессбауэровских спектров аустенита и определения температуры термодинамического равновесия распределения атомов при закалке аустенита [6]. Кроме того, в работе [48] отмечалось, что наблюдаемые в мессбауэровских экспериментах конфигурации реализуются при таких значениях параметров, которые не совместимы с поведением активности углерода.

Результаты работ [12, 14], приведенные в таблице, получены моделированием *ab initio* для антиферромагнитного двухслойного состояния матрицы железа. Определенное различие между результатами, полученными нами и в работах [12, 14], заключается в том, что в последнем случае наблюдается су-

щественно более сильное отталкивание между примесями на второй координационной сфере. Причиной такого расхождения, скорее всего, является моделирование парамагнитного ГЦК-железа антиферромагнитным [12, 14] состоянием и/или использование в расчетах недостаточного размера кристаллита. В работе [6], где энергии взаимодействия углерода в ГЦК-железе на первой КС были получены из термодинамической активности углерода в аустените, а на второй и последующих КС рассчитывались в модели парных упругих взаимодействий, было показано, что при  $T \sim 1200$  К значения  $E_{CC}^{int}$  для первой и второй КС достаточно близки, что согласуется с результатами наших расчетов (таблица).

Полученные результаты подтверждают сложившееся на основе оценки экспериментальных данных мнение о наличии сильного отталкивания атомов углерода на первой и второй КС, что приводит к тому, что не все междоузлия являются энергетически равноценными. При этом энергия  $E_{CC}^{int}$  для второй КС оказалась близка к величине, рассчитанной в работе [6], что свидетельствует об определяющей роли деформационного взаимодействия. В то же время, для первой КС (где энергия деформационного взаимодействия мала и отрицательна [6]) основной вклад в  $E_{CC}^{int}$  дают формирование химической связи и локальная магнитная структура в окрестности атома углерода. Как было показано в работах [4, 5], примесь углерода демонстрирует тенденцию к поляризации близлежащего окружения атомов железа. Однако для примесей, расположенных в первой КС относительно друг друга, существует большое количество реализаций, для которых переворот спина на атоме железа, являющегося ближайшим соседом обеих примесей, приводит к поляризации сферы вокруг одной примеси и деполяризации другой. Невозможность образования магнитной структуры, удовлетворяющей одновременно знаку обменного взаимодействия атомов Fe, расположенных в КС соседних примесей, может давать вклад во взаимодействие атомов углерода, являющихся ближайшими соседями.

На рис. 4 хорошо видно, что энергии отдельных суперъячеек с невзаимодействующими примесями ниже, чем энергии реализаций с примесями в соседних междоузлиях. Разброс энергии ячейки достаточно велик и обусловлен наличием различных магнитных конфигураций ближайшего окружения атомов Fe. Минимальная энергия соответствует ячейкам, в которых достигается наибольшая магнитная поляризация атомов Fe, ближайших к каждой из примесей, в то время как наибольшая величина энергии — при

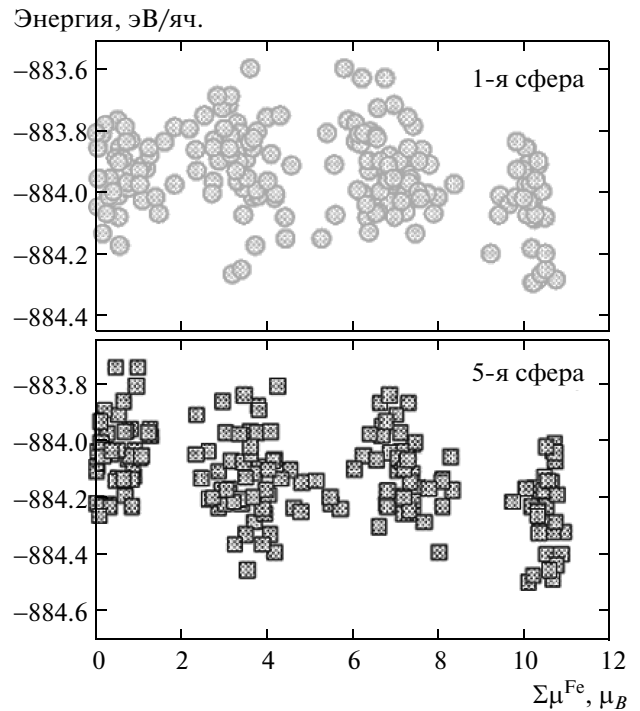


Рис. 4. Энергии суперъячеек с MSM-позициями примесей, расположенных в первой (верхняя панель) и пятой (нижняя панель) координационных сферах в зависимости от суммарного магнитного момента атомов Fe в первой КС вокруг примесей  $\sum \mu^{Fe}$

отсутствии или частичной поляризации первой КС железа, окружающего атомы углерода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной с использованием программного пакета VASP, выполнен расчет энергий взаимодействия примесей углерода в парамагнитном железе. Для описания ГЦК-железа использована модель, учитывающая вклад тепловых магнитных флуктуаций в парамагнитной матрице с точечными дефектами. Показано, что между атомами углерода, расположенными на первой и второй КС, существует сильное отталкивание. Установлено, что деформации в окрестности пары атомов углерода, находящихся на первой КС, мало отличаются от той, которую создают отдельные атомы углерода. Это свидетельствует о том, что основной вклад в энергию взаимодействия  $E_{CC}^{int}$  на первой КС дают формирование химической связи и магнитные



флуктуации в окрестности атома углерода, и согласуется с результатами работы [6]. Наши теоретические результаты хорошо согласуются со значениями, полученными на основании анализа экспериментальных данных с использованием статистических моделей растворения углерода в аустените. Обнаруженное согласие, с одной стороны, свидетельствует о надежности использованного в данной работе нового метода MSM-SQS для решения нетривиальной задачи современной теоретической физики — описания дефектов в парамагнитном состоянии магнитного материала. С другой стороны, мы подтверждаем надежность имеющихся экспериментальных оценок для одного из самых важных конструкционных материалов — стали — и существенно улучшаем фундаментальное понимание поведения углерода в железе.

В частности, анализ, проведенный нами, показал, что для конфигураций пары примесей с максимальной магнитной поляризацией, в которых соседние атомы углерода окружены атомами железа с локальным ферромагнитным упорядочением, реализуется взаимное притяжение между примесями. В интервале (высоких) температур, соответствующих области стабильности аустенита, статистический вес таких конфигураций мал, однако, он может стать существенным в переохлажденном аустените, что будет сильно изменять термодинамику твердого раствора Fe–C. Этот вопрос представляется весьма важным и требует дополнительного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0005). Мы также благодарны за поддержку Шведского фонда стратегических исследований (SSF) (грант № 10-0026) и РФФИ (грант № 13-02-00-606а). Расчеты проводились в межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (Москва) и Национальном суперкомпьютерном центре Швеции (Линчёпинг).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Преобразования в железе и стали*, Наука, Москва (1977).
2. W. C. Leslie and E. Hornbogen, in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2, ed. by R. W. Cahn and P. Haasen, Elsevier (1996), p. 1555.
3. W. F. Smith and J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering* (4th ed.), McGraw-Hill, Dallas, USA (2005).
4. D. W. Boukhvalov, Yu. N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247205 (2007).
5. A. V. Ponomareva, Yu. N. Gornostyrev, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **90**, 014439 (2014).
6. M. S. Blanter, *J. Alloys Comp.* **291**, 167 (1999).
7. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, Wiley, New York (1983).
8. Н. Б. Звигинцев, Б. М. Могульников, *ФММ* **46**, 881 (1978).
9. J.-M. Genin and P. Flinn, *Trans. Metal. Soc. AIME* **242**, 1419 (1968).
10. W. K. Choo and R. Kaplow, *Acta Metal.* **21**, 725 (1973).
11. Н. К. Д. Н. Bhadeshia, *J. Mater. Sci.* **39**, 3949 (2004).
12. В. Г. Гаврилюк, *Распределение углерода в стали*, Наукова думка, Киев (1987).
13. Б. И. Могульников, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, *Термодинамика железо-углеродистых сплавов*, Металлургия, Москва (1972)
14. Я. М. Ридный, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика* **5**, 108 (2013).
15. Л. И. Ивановский, Н. И. Медведева, *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* **10**, 24 (2012).
16. D. E. Jiang and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **67**, 214103 (2003).
17. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
18. J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **19**, 2626 (1979); **20**, 4584 (1979); **23**, 5974 (1981).
19. H. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1504 (1979); **49**, 178 (1980).
20. B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, and H. Winter, *J. Phys. F* **15**, 1337 (1985).
21. B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **82**, 184430 (2010).
22. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
23. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

24. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
25. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie*, Deuticke, Leipzig (1937).
27. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
28. M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
29. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
30. K. Kanematsu, S. Misawa, M. Shiga, H. Wada, and H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals: 3d, 4d and 5d Elements, Alloys and Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series III/32A (1997).
31. A. Filippetti, W. E. Pickett, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **59**, 7043 (1999).
32. A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
33. P. Steneteg, B. Alling, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **85**, 144404 (2012).
34. H.-Ch. Mertins, S. Valencia, W. Gudat, P. M. Oppeneer, O. Zaharko, and H. Grimmer, *Europhys. Lett.* **66**, 743 (2004).
35. M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A. B. Preobrajenski, E. N. Voloshina, E. Goering, and Yu. S. Dedkov, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012504 (2010).
36. A. V. Ruban, M. I. Katsnelson, W. Olovsson, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **71**, 054402 (2005).
37. S. V. Okatov, Yu. N. Gornostyrev, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **84**, 214422 (2011).
38. A. Ludstsch, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **28**, 59 (1972).
39. J. A. Lobo and G. H. Geiger, *Metallurgical Transaction A* **7**, 1359 (1976).
40. R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1163 (1946).
41. J. A. Slane, C. Wolverton, and R. Gibala, *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 2239 (2004).
42. T. Ellis, I. M. Davidson, and C. Bodsworth, *J. Iron Steel Inst.* **210**, 582 (1963).
43. B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **39**, 930 (1989).
44. R. B. McLellan and W. W. Dunn, *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 2631 (1969).
45. W. W. Dunn and R. B. McLellan, *Metall Trans.* **1**, 1263 (1970).
46. K. Oda, H. Fujimura, and H. Ino, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 679 (1994).
47. A. G. Balanyuk, V. N. Bugaev, V. M. Nadutov, and A. L. Sozinov, *Phys. Stat. Sol. B* **207**, 3 (1998).
48. A. L. Sozinov, A. G. Balanyuk, and V. G. Gavriljuk, *Acta Mater.* **45**, 225 (1997).