

# РАСЧЁТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭНЕРГИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ УГЛЕРОДА В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ ДВУХСЛОЙНОМ СОСТОЯНИИ ГЦК-ЖЕЛЕЗА<sup>1</sup>

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

Проверена возможность использования модели антиферромагнитного двухслойного (АФМД) состояния для описания свойств парамагнитного ГЦК-железа. С использованием программного пакета WIEN2k проведены вычисления энергий взаимодействия между 2 атомами углерода, расположенными в четырех ближайших октаэдрических порах решетки ГЦК-железа. Обнаруженное притяжение между атомами углерода в первой и второй координационных сферах противоречит экспериментальным результатам, что говорит о том, что модель АФМД-состояния недостаточно точно описывает свойства парамагнитного ГЦК-железа. Впервые получена прямая зависимость между значением тетрагональности системы и средним магнитным моментом атома железа.

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

Мартенситное превращение (переход ГЦК-железа в ОЦК-железо) – это основной механизм упрочнения железоуглеродистых сплавов и сталей. Наиболее известная трактовка этого превращения связана с трансформацией Бейна (рис. 1), при которой ГЦК-решётку железа (аустенит,  $\gamma$ -железо) представляют как несколько растянутую ОЦК-решётку железа (мартенсит,  $\alpha$ -железо). Предполагается, что мартенситный переход состоит в непрерывной трансформации сжатия, при которой получается ОЦК-решётка, причём атомы углерода будут располагаться в ней также в ГЦК-решётке. Очевидно, что мартенсит наследует расположение атомов углерода в аустените, которое, в свою очередь, зависит от характера их взаимодействия в матрице железа. В связи с этим вопрос о распределении атомов углерода в ГЦК-решётке железа и их упорядочении является очень важным для теории мартенсита и физики процессов упрочнения в сталях.

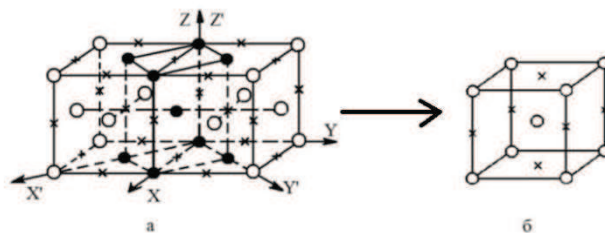


Рис. 1. Деформация Бейна а) ГЦК-решётка, б) ОЦК-решётка. Кругами обозначены атомы железа, крестами октапоры (в этих порах могут располагаться атомы углерода).

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе можно вычислить экспериментально, используя обработку данных Мессбауэровских спектров [1–4], экстраполяцию экспериментальных результатов функциями Грина [2] или методы термодинамического эксперимента [5–10]. Данные, полученные экспериментальными методами, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе, эВ

Номер коор. сферы	1	2
Мессбауэр. спектр. [1–4]	0,036–0,115	0,075–0,169
Термодинамический эксп. [5–10]	0,065–1,55	–
Функции Грина [2]	0,15	0,4

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ № 14-03-00618-а.

<sup>2</sup> Ридный Ярослав Максимович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, 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 – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет.

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

Экспериментальные методы дают качественную оценку возможных энергий взаимодействия между атомами углерода в октапорах ГЦК-железа и позволяют рассмотреть только первые две координационные сферы относительно двух атомов углерода (расстояние между атомами углерода не превышает периода решётки). Методы компьютерного моделирования позволяют вычислить энергии взаимодействия между атомами углерода, находящимися на большем расстоянии друг от друга в ГЦК-железе, т.е. в следующих координационных сферах. В данной работе были рассмотрены первые четыре координационные сферы между атомами углерода (рис. 2). Расчёт проводился в программном пакете WIEN2k [11]. Обсуждение выбора параметров моделирования проведено в работе [12]. Указанный выбор параметров позволил достичь точности при вычислении энергии в 1 мРб.

В предыдущей работе [12] моделирование проводилось в немагнитном (НМ) и антиферромагнитном двухслойном (АФМД) состояниях, причём АФМД-состояние лучше воспроизводило экспериментальные результаты для энергии растворения углерода в ГЦК-железо и для изменения параметра решётки от концентрации углерода. При определении энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе не были учтены особенности магнитного порядка в АФМД-матрице. Появляются три возможных позиции взаимного расположения атомов углерода в первой координационной сфере и два во второй (рис. 2). Также не был учтен тот факт, что в АФМД-состоянии кубическая гранецентрированная (ГЦК) решётка перестраивается в тетрагональную гранецентрированную (ГЦТ) решётку. Такие расчёты были проведены в работе Хэпбурна [13]. В его работе использовались псевдопотенциальные методы. Несомненно, что эти методы обеспечивают меньшую точность расчётов, чем полнопотенциальные, так как учитывают только валентные электроны. Поэтому целью данной работы является проверка значений энергии полученных в работе Хэпбурна и оценка возможности использования АФМД-состояния для моделирования парамагнитного ГЦК-железа.

В отличие от ферромагнитного ОЦК-железа, в котором магнитные моменты атомов железа сонаправлены, моделирование ГЦК-железа представляет проблему. Это связано с тем, что при температурах выше точки Нееля, оцениваемой в 70 К,  $\gamma$ -железо существует в парамагнитном состоянии. В этом состоянии спины атомов разориентированы, и его моделирование зонными методами затруднено тем, что в них можно задать только коллинеарные магнитные состояния. В настоящее время существует два основных подхода к моделированию парамагнитного состояния. Во-первых, это использование для моделирования вместо парамагнитного беспорядка упорядоченных магнитных состояний типа антиферромагнитного однослойного (АФМ1) или антиферромагнитного двухслойного [13–16], обладающих нулевым суммарным моментом. Во втором подходе (т.н. DLM-методы, которые начали развиваться последние несколько лет), магнитные моменты атомов железа ориентируются случайным образом так, чтобы в сумме они давали результирующий момент, равный нулю [17–18]. Точку зрения, что АФМД-состояние лучше всего подходит для описания парамагнитного ГЦК-железа, поддерживают авторы работ [14–16]. В работах Медведевой [16] и Херпера [14] получено, что в ГЦК-железе основным состоянием является тетрагональное АФМД. В данной работе моделирование тетрагональности проводилось минимизацией энергии по параметру  $c/a$  (рис. 3). Расчёты проводились при фиксированном объёме, который был получен при минимизации полной энер-

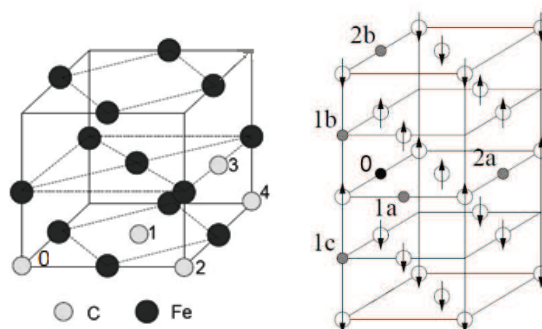


Рис. 2. Слева показаны положения атомов углерода, расположенных в первых четырех координационных сферах (1 – 4) от атома углерода «0». Справа показана АФМД матрица ГЦТ-железа. Прозрачные круги – атомы железа, непрозрачные – атомы углерода, находящиеся в первой (1а, 1б, 1с) и второй (2а, 2б) координационных сферах от атома углерода «0». Стрелочками показаны направления спинов атомов железа.

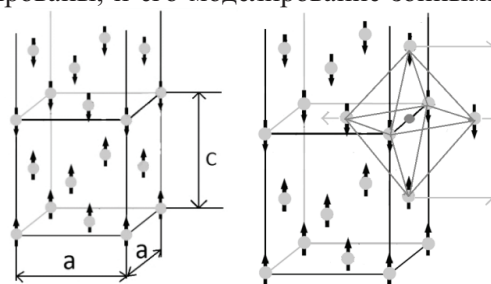


Рис. 3. АФМД матрица ГЦТ-железа до и после растворения атома углерода. Круги со стрелочками – атомы железа с их спинами, без стрелочек – атом углерода

гии кубического ГЦК-железа. Для аппроксимации результатов использовались полиномы четвёртого порядка. Производились вычисления полных энергий системы при различной тетрагональности системы в пяти и более точках. Данные параметров решётки, значений тетрагональности и магнитного момента АФМД ГЦТ железа, до и после растворения атомов углерода (рис. 3) представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2  
Значение параметра решётки, тетрагональности и магнитного момента в АФМД-матрице ГЦТ-железа, до и после растворения углерода

Статья	Система	Значение параметра решётки $a$ , Å	Тетрагональность, $c/a$	Средний магнитный момент атома Fe, $\mu_B$
[16]	Fe32	3,46	1,08	2,0
[19]	Fe32	3,54	1,056	1,61
[20]	Fe32	3,47	1,08	1,7
Данная работа	Fe32	3,44	1,087	1,96
[16]	Fe32C	3,48	1,08	–
Данная работа	Fe32C	3,47	1,077	1,88

Таблица 3  
Значение параметров решётки, тетрагональности и магнитного момента после растворения второго атома углерода в АФМД ГЦТ-железе. Положения атомов углерода соответствуют рис. 2.

Взаимное расположение атомов углерода	Значение параметра решётки, Å	Тетрагональность, $c/a$	Средний магнитный момент атома Fe, $\mu_B$
0-1a	3,51	1,058	1,74
0-1b	3,495	1,075	1,84
0-1c	3,495	1,065	1,77
0-2a	3,49	1,086	1,82
0-2b	3,49	1,088	1,93
0-3	3,495	1,067	1,79
0-4	3,535	1,034	1,64

Из табл. 2 видно, что при растворении углерода в АФМД-матрице ГЦТ-железа тетрагональность системы понижается. Поскольку возникновение тетрагональности чистого  $\gamma$ -железа в АФМД-состоянии, по-видимому, связано с анизотропией магнитной структуры, то величина тетрагональности должна быть связана с магнитной энергией суперячейки. Поэтому понижение степени тетрагональности можно связать со снижением среднего магнитного момента на атом железа в суперячейке с  $1,96\mu_B$  до  $1,88\mu_B$ . Этот вывод подтверждается и рассмотрением табл. 3. При растворении второго атома углерода происходит дальнейшее снижение тетрагональности и среднего магнитного момента для всех позиций, кроме 0-2b. Это связано с тем, что в позиции 0-2b атомы углерода внедряются в октапоры, расположенные с противоположных сторон от атома железа вдоль оси тетрагональности, в связи с чем расталкивают атомы железа в направлении данной оси, что препятствует снижению тетрагональности. Таким образом, значение тетрагональности системы и среднего магнитного момента атома железа непрерывно связаны.

Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в АФМД ГЦТ-железе представлены в табл. 4.

Таблица 4  
Значения энергий взаимодействия между атомами углерода в тетрагональном АФМД ГЦТ-железе. Положения атомов углерода соответствуют рис. 2.

Взаимное расположение атомов углерода	$E$ , эВ [13]	$E$ , эВ [Данная работа]
0-1a	1,04	0,36
0-1b	1,06	0,08
0-1c	0,034	–0,01
0-2a	0,174	0,97
0-2b	–0,023	–0,03
0-3	–	0,07
0-4	–	0,23

Из анализа данных табл. 4 видно, что в тетрагональном АФМД-железе атомы углерода отталкиваются в первых четырёх координационных сферах для всех позиций, кроме 0-1с и 0-2b. Полученные результаты качественно согласуются с результатами работы Хэпбурна. Однако существует и важное отличие от них: в позиции 0-1с между атомами углерода вместо отталкивания обнаружено притяжение. Отметим, что полученное притяжение между атомами углерода в первой и второй координационных сферах резко противоречит данным работ [1–10]. Это противоречие свидетельствует о том, что модель АФМД-состояния все же недостаточно реалистично описывает парамагнитное состояние ГЦК-железа.

### Литература

1. 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.
2. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова Думка, 1987. – С. 208.
3. Oda, K. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC  $\gamma$ -iron / K. Oda, H. Fujimura, H. Ino // *Physical: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6. – P. 679492.
4. Blanter, M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite / M.S. Blanter // *Acta Metallurgica*. – 1999. – Vol. 41. – P. 7–8.
5. 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.
6. Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, Н.А. Томилини, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
7. 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.
8. Кожеуров, В.А. К термодинамике растворов внедрения / В.А. Кожеуров // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 1965. – № 2. – С. 10–16.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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. 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. 3839–3848.
15. 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.
16. Medvedeva, N.I. Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese / N.I. Medvedeva, D.V. Aken, J.E. Medvedeva // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – P. 316002.
17. 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»*. – 2013. – Т. 6, № 3. – С. 86–91.
18. Ponomareva, A.V. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities / A.V. Ponomareva, Yu.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 014439.



19. Wang, J. Finite-temperature magnetism of tetragonal iron / J. Wang, D. Wang, Y. Kawazoe // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – P. 132513.

20. Qiu, S.L. Tetragonal equilibrium states of Mn and Fe / S.L. Qiu, P.M. Marcus, H. Ma // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87, № 9. – P. 36–41.

Поступила в редакцию 8 сентября 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2014, vol. 6, no. 4, pp. 53–58

## FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS OF THE INTERACTION ENERGIES OF CARBON ATOMS IN THE ANTIFERROMAGNETIC DOUBLE-LAYER FCC-IRON

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

The possibility of using a model of the antiferromagnetic double-layer state (AFMD) to describe the properties of the paramagnetic FCC iron was tested by WIEN2k software package. The interaction energies of carbon atoms in FCC iron for the first four octahedral sites were calculated. The presence of attraction between the carbon atoms in the first and second coordination spheres contradicts the experimental results. The conclusion can be drawn that the model of AFMD state describing the paramagnetic FCC iron is not valid.

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

### References

1. Nadutov V.M. *Mezhatomnoe vzaimodeystvie i raspredelenie atomov vnedreniya v zhelezo-azotistyykh i zhelezo-uglerodistyykh 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.).

2. Gavriilyuk V.G. *Raspredelenie ugleroda v stali* (Carbon distribution in steel). Kiev: Naukova Dumka. 1987. p. 208. (in Russ.).

3. Oda K., Fujimura H., Ino H. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC  $\gamma$ -iron. *Physical: Condensed Matter*. 1994. Vol. 6. p. 679492.

4. Blanter M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite. *Acta Metallurgica*. 1999. Vol. 41. pp. 7–8.

5. 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.

6. Mogutnov B.M., Tomilin N.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika zhelezo-uglerodistyykh splavov* (Thermodynamics of iron-carbon alloys). Moscow, Metallurgiya Publ. 1972. 328 p. (in Russ.).

7. 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.

8. Kozheurov V.A. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*. 1965. no. 2. pp. 10–16. (in Russ.).

9. 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.

10. McLellan R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions. *Acta Metallurgica*. 1987. Vol. 35, no. 8. pp. 2151–2156.

<sup>1</sup> Ridnyi Yaroslav Maksimovich is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics Department, 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 Dzhahalal Aminulovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Department of Physical Metallurgy and Solid State Physics, Southern Ural State University.

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

11. 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.
12. 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.).
13. 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.
14. Herper H.C., Hoffmann E., Entel P. Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron. *Physical Review B*. 1999. Vol. 60. pp. 3839–3848.
15. Boukhalov D.W., Gornostyrev Y.N., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in  $\gamma$ -Iron. *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 99. p. 247205.
16. Medvedeva N.I., Aken D.V., Medvedeva J.E. Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. Vol. 22. p. 316002.
17. 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"*. 2013. Vol. 6, no. 3. pp. 86–91. (in Russ.).
18. 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.
19. Wang J., Wang D., Kawazoe Y. Finite-temperature magnetism of tetragonal iron. *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88. p. 132513.
20. Qiu S.L., Marcus P.M., Ma H. Tetragonal equilibrium states of Mn and Fe. *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 87, no. 9. pp. 36–41.

*Received 8 September 2014*