

AB INITIO-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al НА ЭНТАЛЬПИЮ РАСТВОРЕНИЯ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА В ПАРАМАГНИТНОМ ГЦК-СПЛАВЕ Fe–Mn

А. В. Пономарева , Е. А. Смирнова*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2022 г.,
после переработки 15 июня 2022 г.
Принята к публикации 19 июля 2022 г.

В рамках теории функционала электронной плотности выполнен расчет энтальпии растворения примеси углерода в парамагнитном Fe–Mn–Al-сплаве. Для описания ГЦК-сплавов на основе Fe использована модель, учитывающая вклад тепловых магнитных флуктуаций в парамагнитной матрице с атомным беспорядком и точечными дефектами. Обнаружено, что добавление примерно 2 ат.% Al в сплав Fe-20 ат.%Mn увеличивает энтальпию растворения углерода относительно сплава Fe–Mn и уменьшает относительно растворения в γ -Fe. Показано, что если атом алюминия находится в первой координационной сфере углерода, то взаимодействие атомов Al и C является отталкивающим из-за большого деформационного искажения решетки вокруг атома алюминия. Продемонстрировано различие перераспределения заряда вокруг примеси в отсутствие и при наличии атома алюминия в качестве ближайшего соседа. Проведен анализ влияния локального окружения, деформации решетки и магнитных взаимодействий на энергию растворения углерода.

DOI: 10.31857/S004445102212015X
EDN: LETZRE

1. ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные стали с высоким содержанием марганца представляют большой интерес для различных инженерных применений из-за их уникального сочетания чрезвычайно высокой прочности, пластичности, поглощения энергии при деформации и экономической эффективности [1–4]. Для стабилизации аустенитной матрицы добавляют до 35 масс.% Mn, при этом сплавы Fe–Mn могут содержать и другие элементы для улучшения некоторых специфических свойств. В этом контексте система Fe–Mn–Al–C привлекает большое внимание, поскольку добавление Al и C в сплавы системы Fe–Mn эффективно снижает вес материала примерно до 10%, повышает прочность и пластичность [5, 6]. Изучение широкого спектра характеристик системы Fe–Mn–Al–C, включая влияние содержания Al на механические свой-

ства, поведение дислокационных структур по мере развития деформации, деформационного упрочнения, механизмов пластичности представлены в работах [7–15]. Углерод сильно влияет на свойства сплавов даже при незначительном содержании, в то же время в работе [16] сообщается о новом классе композиционно-сложных сталей (CCS) с составом Fe–26Mn–16Al–5Ni–5C (ат.%), где углерод достигает уровня концентрации, сопоставимого с примесями замещения. Также углерод оказывает влияние на фазовое равновесие, переходы TWIP/TRIP, процессы образования карбидов. Поэтому детальное изучение термодинамики растворения примесей замещения и внедрения является необходимым для прогнозирования фазового и структурного состояния материала.

В экспериментальных работах [17, 18] авторы сообщали, что мартенситное превращение в сталях Fe–Mn проходит при температуре выше, чем температура Нееля этих сталей. Также в работе [19] сообщается, что при увеличении концентрации Mn в ГЦК-сплавах Fe–Mn температура Нееля увеличивается, но не превышает 550 K во всем концентрационном интервале Mn. Поэтому моделирование па-

* E-mail: alena.ponomareva@misis.ru

рамагнитного состояния в сплавах и сталях на основе системы Fe–Mn является актуальной задачей. При этом наличие локальных магнитных моментов в высокотемпературном парамагнитном состоянии делает весьма проблематичным изучение процессов легирования и образования точечных дефектов в этих сплавах. Поэтому большинство *ab initio*-расчетов [20–25] сосредоточены на антиферромагнитном состоянии при исследовании свойств ГЦК-сплавов Fe–Mn и сталей. Существует ряд основных подходов к описанию парамагнитных материалов, например, динамическая теория среднего поля (DMFT) [26], метод разупорядоченного магнитного момента (DLM) [27, 28], объединённый с методом когерентного потенциала (CPA) (DLM-CPA) [29], метод молекулярной динамики разупорядоченного локального момента (DLM-MD) [30]. Однако расчеты методами DMFT и DLM-MD трудоемки, а в методе DLM-CPA невозможно исследовать материалы с сильными локальными искажениями кристаллической решетки, возникающими вокруг примесей внедрения.

Ранее мы исследовали растворение углерода в парамагнитных γ -Fe [31] и ГЦК-сплаве Fe–Mn [32]. В [31] мы применили комбинированный подход с использованием модели неупорядоченных локальных моментов (DLM) и метода суперячеек [33], который был обобщен нами и позволил учитывать тепловые магнитные флуктуации в парамагнитной матрице с точечными дефектами. В этой работе мы продемонстрировали численную эффективность для расчета энтальпии растворения примесей внедрения и замещения в аустените. Далее, в работе [32] мы модифицировали предложенную ранее модель на случай сплава и выполнили расчет энтальпии растворения углерода в парамагнитном Fe–Mn-сплаве. В работе показано, что в сплаве, содержащем около 20 ат. % Mn, энергия растворения углерода становится ниже относительно значения в чистом парамагнитном γ -железе. Также в работах [31, 32] был проведен анализ локального влияния примесей на свойства матрицы.

Цель данной работы состоит в том, чтобы распространить разработанные подходы на случай многокомпонентных сплавов, в данном случае исследовать растворение углерода в парамагнитном Fe–Mn–Al-сплаве и проанализировать эффекты, вызванные легированием примесями замещения Al и внедрения C на свойства материала.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

2.1. Моделирование магнитного беспорядка

Кратко опишем теоретический подход, использованный для расчета энтальпии растворения изолированной примеси, следуя работам [31, 32].

Парамагнитное состояние ГЦК-сплава Fe–Mn–Al (без углерода) задавалось в схеме специальных квазиупорядоченных структур (SQS) [34] как 5-компонентный сплав $((\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{10}) \uparrow (\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{10}) \downarrow)\text{Al}_2$ (индекс соответствует количеству атомов в суперячейке), представляющий (атомно- и магнито-) неупорядоченный сплав, в котором атомы Fe, Mn и Al имели случайное пространственное распределение, в то же время атомы Fe и Mn имели коллинеарные, но случайно распределенные ориентации магнитных моментов. Непосредственно сама модель SQS описывает статическую картину «замороженных» магнитных неупорядоченных моментов, т.е. не учитывает динамики спинов. Поскольку диффузия атомов на несколько порядков медленнее магнитных флуктуаций, за время между диффузионными прыжками в окрестности примеси реализуется множество различных магнитных конфигураций. Чтобы учесть динамическое поведение магнитной системы (в статических расчетах), мы аппроксимировали парамагнитное состояние с помощью набора магнитных конфигураций, которые получены путем изменения позиций одиночной примеси внутри SQS-ячеек, используемых для сплава Fe–Mn–Al. Энергии используемых суперячеек должны быть усреднены при определенной температуре по магнитным степеням свободы. Для усреднения мы использовали 80 расположений примеси на различных позициях магнитных SQS-ячеек до сходимости кумулятивной средней. Полученная энергия $\langle E((\text{Fe}-\text{X})_{1-y}\text{C}_y) \rangle$, где X = Mn–Al с концентрацией одиночной примеси y , определяемой размерами SQS-ячейки, была принята за потенциальную энергию парамагнитного сплава. Энтальпия растворения углерода в парамагнитном сплаве рассчитывалась следующим образом:

$$\langle H_{sol} \rangle = (N + 1) \langle E((\text{Fe}-\text{X})_{1-y}\text{C}_y) \rangle - N \langle E(\text{Fe}-\text{X}) \rangle - E(\text{C}), \quad (1)$$

где $E((\text{Fe}-\text{X})_{1-y}\text{C}_y)$, $E(\text{Fe}-\text{X})$, $E(\text{C})$ — энергии на атом ячеек и примеси, N — число атомов в матрице (без примеси). Для основного состояния сплавов Fe, Fe–Mn, Fe–Mn–Al было принято ГЦК-состояние DLM, углерода — ППУ-структура с экспериментальным параметром решетки и отношением c/a

($a = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.65 \text{ \AA}$). Для того чтобы нейтрализовать зависимость от вида конкретной SQS, был выполнен расчет энергии растворения, определённой по отношению к распаду не на чистые элементы, а на углерод (графит) и Fe–Mn–Al-сплав, реализованный на той же SQS, на которой выполнялся перебор. Расчет проводился при экспериментальных параметрах решетки, соблюдая равенство давления ячейки без примеси и среднего давления ячеек с примесью [31].

2.2. Выбор параметра решетки в ГЦК-сплавах

При высокой температуре, соответствующей области стабильности аустенита становятся существенными эффекты термического расширения, которые не учитываются при вычислении полной энергии методом теории функционала плотности при $T = 0 \text{ К}$. Это приводит к тому, что экспериментальный параметр решетки сплавов Fe–Mn–Al не соответствует минимуму расчетной полной энергии (теоретическое значение давления на экспериментальном параметре решетки в интервале от $P \approx -13.4 \text{ ГПа}$ до $P \approx -13.5 \text{ ГПа}$). Поэтому значения параметров решетки для соответствующих концентраций Fe–Mn–Al–C-сплава выбирались следующим образом. Параметры решетки при комнатной температуре рассчитывались с помощью уравнений, полученных на основе экспериментальных данных работ [35] и [36] (концентрации Cr, Ni, Mo, V полагались равными нулю).

Для сплава Fe–Mn–C:

$$a_{\gamma 0} = 3.573 + 3.3 \cdot 10^{-2}(\%C) + 9.5(\%Mn) \cdot 10^{-4} - 2(\%Ni) \cdot 10^{-4} + 6(\%Cr) \cdot 10^{-4} + 3.1(\%Mo) \cdot 10^{-3} + 1.8(\%V) \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

где концентрации измеряются в % масс. и параметры решетки $a_{\gamma 0}$ в \AA .

Для сплава Fe–Mn–C–Al использовалось уравнение из работы [36]:

$$a_{\gamma 0} = 0.35945 + 1.25 \cdot 10^{-4}(\%Mn - 20) + 5.94 \cdot 10^{-4}(\%Al) + 2.72 \cdot 10^{-3}(\%C), \quad (3)$$

где концентрации измеряются в % масс. и параметры решетки $a_{\gamma 0}$ в нм.

При высокой температуре ($T \approx 1100 \text{ К}$) параметр решетки рассчитывался как

$$a_{\gamma}(T) = a_{\gamma 0} \cdot (1 + \beta_{\gamma} \cdot (T - 300)), \quad (4)$$

где β_{γ} — коэффициент линейного расширения аустенита, $\beta_{\gamma} = 2.065 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [37].

Для сплавов с примесью при параметрах решетки, полученных с помощью уравнений (2)–(4), после процедуры самосогласования каждой реализации было определено среднее давление по набору магнитных конфигураций. Для вычисления $\langle H_{sol} \rangle$ параметр решетки сплава без примеси выбирался так, чтобы полученное давление для матрицы было равно среднему давлению для сплава с примесью. Как было показано в [31], такой подход является адекватным в случае, когда расчетные значения параметров решетки, соответствующих минимуму энергии при нулевой температуре, значительно отличаются от экспериментальных значений при высокой температуре. При этом полученный параметр решетки ячейки без примеси должен соответствовать экспериментальному параметру решетки при заданной температуре и концентрации из уравнений (2)–(4).

В табл. 1 приведены значения параметров решетки, полученные с использованием уравнений (2)–(4) и с помощью процедуры уравнивания давления ячейки без примеси и среднего давления ячеек с примесью. Из таблицы следует, что значения параметров решетки при условии равенства давлений $\bar{P}(\text{Fe-X-C}) = P(\text{Fe-X})$ хорошо совпадают со значениями, полученных из уравнений (2)–(4).

2.3. Детали расчета

Расчеты энтальпии растворения примеси углерода в сплавах Fe–Mn–Al были проведены методами теории функционала электронной плотности, реализованными на базисе проекторов плоских волн (PAW) в пакете VASP [38–40]. Атомы углерода размещались в октаэдрических позициях. Моделирование проводилось с использованием 108 (84Fe, 22Mn, 2 Al) и 109 (84Fe, 22Mn, 2 Al, 1C) атомных периодических суперячеек. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием метода Метфесселя–Пакстона [41] с параметром размытия 0.1 эВ и схемы Монхорста–Пака [42] с сеткой размерами $2 \times 2 \times 2$. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение (generalize gradient approximation, GGA) [43]. Релаксация атомных позиций была получена путем вычисления сил Хеллмана–Фейнмана [44, 45] с использованием метода сопряженного градиента и проводилась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на атомы, не становились порядка 10^{-3} эВ/\AA . Объем и фор-

ма суперячейки для каждой реализации оставались фиксированными. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Локальные и глобальные эффекты влияния примеси на свойства матрицы

Предложенный метод расчета позволяет рассмотреть локальные влияния примесей на свойства матрицы, т. е. во время жизни одной магнитной конфигурации и определенного локального окружения. Рассмотрим влияние примеси углерода на свойства системы Fe–Mn–Al–C и сравним их с аналогичными свойствами в системах Fe–C [31] и Fe–Mn–C [32].

На рис. 1 представлены энергии ячеек в зависимости от суммарного магнитного момента кластера $\sum \mu^{NN}$ атомов металла в первой координационной сфере (КС) примеси в сплавах Fe–C, Fe–Mn–C, Fe–Mn–Al–C. Под величиной $\sum \mu^{NN}$ подразумевается сумма магнитных моментов атомов матрицы, взятых со своими знаками. Если в первой КС содержатся три атома со спинами вверх и три атома со спинами вниз, то $\sum \mu^{NN}$ будет близок к нулю. В противоположном предельном случае, если первая КС имеет ферромагнитную структуру с наибольшей магнитной поляризацией, $\sum \mu^{NN}$ будет близок к $12\mu_B$. На рис. 1 видно, что во всех исследуемых сплавах наблюдается большой разброс в распределении значений энергий ячеек из-за различного локального магнитного и атомного окружения примеси. В сплавах с Mn и Al, так же, и в Fe–C-сплавах, разброс значений энергий ячеек достаточно велик, что обусловлено наличием различных магнитных конфигураций и локального окружения вокруг атомов примеси. Однако в сплавах Fe–Mn и Fe–Mn–Al энергии суперячеек расположены достаточно равномерно относительно $\sum \mu^{NN}$ (рис. 1б и 1с), в то время как в Fe–C-сплаве наблюдается тенденция уменьшения энергии при увеличении $\sum \mu^{NN}$, о чем свидетельствует линия тренда на рис. 1а.

Как было показано в нашей предыдущей работе [31], при моделировании процесса растворения углерода в парамагнитном железе почти в половине рассмотренных конфигураций мы наблюдали спин-флип-переходы (СФП), которые появлялись на атомах, расположенных в первой КС примеси. СФП проявлялись изменением ориентации локального магнитного момента Fe относительно его первоначального значения в матрице без примеси, в результате чего магнитный момент кластера $\sum \mu^{NN}$,

состоящий из атомов вокруг примеси, увеличивался, и первая КС углерода становилась более поляризованной. Важной особенностью магнитных реализаций с СФП является то, что для них энергии суперячеек в среднем ниже, чем для ячеек без переворота спина. Возможная причина появления СФП в Fe–C-сплавах заключается в сильной объемной зависимости парных обменно-корреляционных параметров Fe–Fe классического гамильтониана Гейзенберга [31], которые в DLM-состоянии при увеличении объема меняют знак с отрицательного на положительный, что означает появление тенденции к ферромагнитному упорядочению. Поэтому можно предположить, что растягивающие напряжения вокруг примеси углерода содействуют формированию локальных объемов с частично или полностью ферромагнитной структурой, которые будут понижать энтальпию растворения.

Действительно, на рис. 1а видно, что минимальная энергия ячеек соответствует реализациям с наибольшей магнитной поляризацией ближайшего кластера атомов Fe вокруг примеси углерода. При добавлении марганца в системе появляются обменные взаимодействия Fe–Mn и Mn–Mn, которые, как показано в работе [32], меньше нуля и существенно больше по величине взаимодействия Fe–Fe, при этом остаются отрицательными во всем интересующем нас диапазоне значений параметра решетки и вокруг состояния равновесия и с учетом дилатаций. При добавлении немагнитного алюминия в малой концентрации поведение обменных взаимодействий принципиально не меняется. Наличие Mn в сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C приводит к ослаблению эффекта поляризации, так как ферромагнитный кластер атомов, если в него включен Mn, не будет удовлетворять знаку обменных взаимодействий Fe–Mn и Mn–Mn. Отметим, что СФП также наблюдались в сплавах с Mn и Al, главным образом для ячеек, в которых атом примеси окружен только атомами железа, но их число было невелико.

На рис. 2 представлены энергии суперячеек сплавов Fe–C, Fe–Mn–C, Fe–Mn–Al–C в зависимости от величины среднего искажения ΔR_C межатомных расстояний от атома углерода до атомов металла матрицы, расположенных в первой КС примеси. Средние искажения вычислялись относительно соответствующих расстояний в идеальной ячейке без релаксаций, суммирование проводилось по координационным сферам примеси и набору конфигураций. Из рис. 2 следует, что система Fe–Mn–Al–C имеет максимальный диапазон разброса искажений 3.5% (примерно от 3.5% до 7%), для сплава Fe–Mn–C ве-

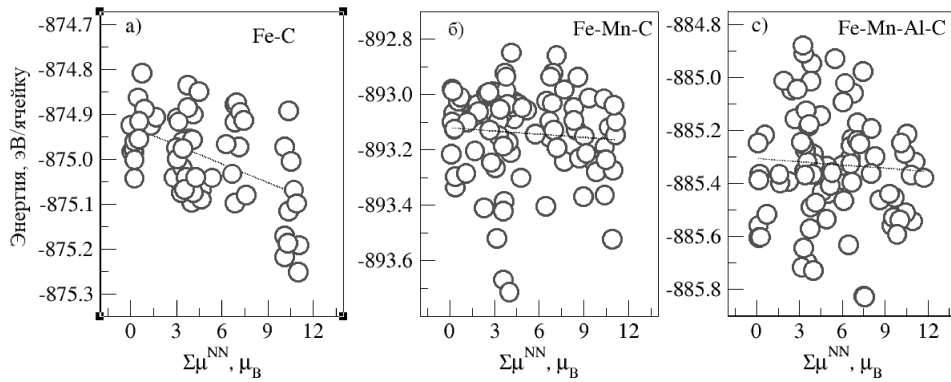


Рис. 1. Энергии суперячеек сплавов Fe–C, Fe–Mn–C, Fe–Mn–Al–C в зависимости от суммарного магнитного момента $\sum \mu^{NN}$ атомов матрицы в первой КС вокруг примеси

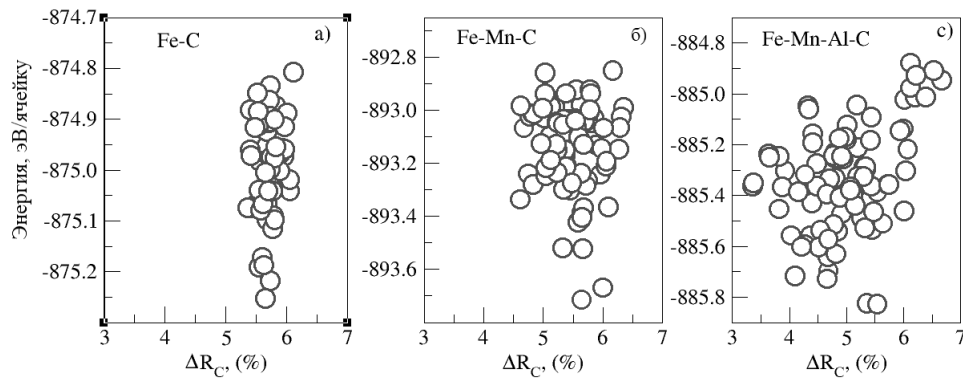


Рис. 2. Энергии суперячеек сплавов Fe–C, Fe–Mn–C, Fe–Mn–Al–C в зависимости от средней величины искажения ΔR_C на первой КС примеси

личина разброса сужается до 2% (примерно от 4.5% до 6.5%), а для сплава Fe–C изменение энергии от ΔR_C достаточно локализовано в пределах примерно от 5% до 6%. В случае бинарного сплава энергии сильнее зависят от значения $\sum \mu^{NN}$, чем от ΔR_C , для многокомпонентных сплавов появляется зависимость от количества атомов Mn и Al в первой КС примеси, поэтому диапазон ΔR_C увеличивается.

Рассмотрим этот эффект, анализируя рис. 3 и 4, на которых представлены зависимости энергии (рис. 3) и средней величины искажения ΔR_C (рис. 4) от количества атомов Mn в первой КС примеси в сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C. Из представленных рисунков следует, что для сплава Fe–Mn–Al–C максимальные энергии, независимо от количества Mn, соответствуют реализациям, в которых Al является ближайшим соседом примеси углерода, бо-

лее того, для ячеек с 1NN Al наблюдается максимальная деформация 6%–7%. Минимальные энергии в сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C соответствуют тем реализациям, у которых в первой КС примеси есть один или два атома марганца с магнитными моментами, удовлетворяющими знакам обменного взаимодействия. Например, минимальная энергия соответствует ячейке с двумя атомами марганца в первой сфере примеси с антипараллельной ориентацией магнитных моментов и значениями около $2.2\mu_B$. Если магнитное и локальное окружение вокруг примеси не удовлетворяет знакам обменных взаимодействий из-за длинноволнового магнитного взаимодействия в сплавах на основе ГЦК Fe [46], то это ведет к появлению фрустрированного состояния и увеличению энергии ячеек. Поэтому в каждой группе по NN Mn существует большой разброс

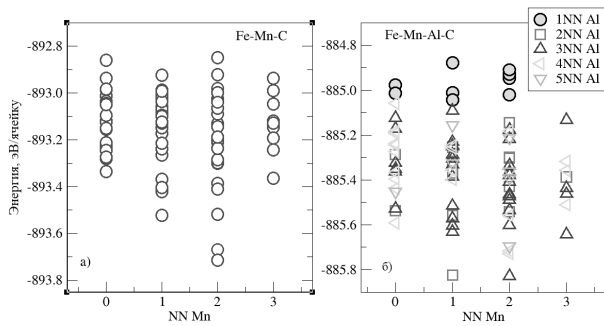


Рис. 3. Энергии суперячеек сплавов Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C в зависимости от количества атомов Mn и Al в первой КС примеси

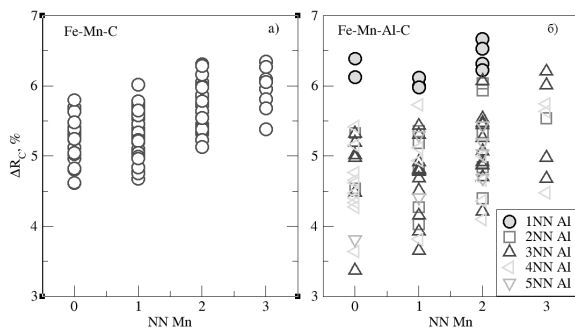


Рис. 4. Величина искажения ΔR_C расстояния между атомами C и металлов, расположенных в первой КС примеси в сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C в зависимости от количества атомов Mn и Al в первой КС примеси

по энергиям. Также при наличии в первой КС примеси трех атомов марганца в качестве ближайших соседей, вероятность появления магнитных фрустраций увеличивается из-за невозможности для всех пар атомов реализовать обменное взаимодействие согласно знаку взаимодействия Mn–Mn и поэтому в распределении энергий таких ячеек мы не находим минимальных энергий.

Из рис. 4 следует, что чем меньше атомов марганца в первой КС примеси, тем больше ячеек с меньшей деформацией ΔR_C . В сплаве Fe–Mn–Al–C минимальные деформации (3.5%–4.5%), которых нет в сплавах Fe–C и Fe–Mn–C, соответствуют реализациям с NN Mn, равным нулю или единице, т. е. соответствует либо полностью железнному окружению примеси, либо с одним атомом марганца. Это происходит вследствие увеличения параметра решетки, который меняется от 3.647 Å в Fe–C-сплаве до 3.685 Å и 3.670 Å в сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C (табл. 1) и уменьшает деформацию матрицы вокруг атомов Fe и Mn с максимальным эффектом для

железа. Это показано в табл. 2, в которой средние значения деформации ΔR_C разложены для каждого металла ΔR_{Me} рядом с примесью (первая КС) и по следующим координационным сферам (2–5 КС).

Из табл. 2 следует, что средняя деформация межатомного расстояния для атомов Fe, Mn и Al ближайших к атому примеси является растягивающей. Для Fe ΔR_{Me} уменьшается от бинарного к четырехкомпонентному сплаву, для Mn — от сплава Fe–Mn–C к Fe–Mn–Al–C, причем для Fe значение деформации меньше, чем для Mn для 1–2 КС примеси. Максимальное значение ΔR_{Me} на первой КС металла вблизи примеси наблюдается для атома алюминия в сплаве Fe–Mn–Al–C, поэтому перемещение его из первой сферы примеси понижает энергию ячейки. При этом дилатации вокруг атома углерода достаточно быстро уменьшаются от максимального значения на первой КС до существенно меньших значений на 3–5 КС примеси.

Таким образом, в многокомпонентном сплаве Fe–Mn–Al–C, с одной стороны, появились дилатации вокруг атома Al в первой КС примеси, которые существенно больше, чем у атомов Fe и Mn в γ -Fe и сплавах Fe–Mn–C и Fe–Mn–Al–C. Как показал анализ, деформации такой величины являются энергетически невыгодными и препятствуют растворению примеси.

С другой стороны, из-за увеличения параметра решетки в сплаве Fe–Mn–Al–C деформация вокруг атомов Fe и Mn уменьшается относительно бинарного и тройного сплавов. Одновременно увеличиваются геометрические размеры междоузлия, в котором растворяется углерод, особенно в присутствии 1–2 атомов Mn в первой КС примеси. Этот фактор способствует растворению примеси углерода в многокомпонентных сплавах.

Рассмотрим влияние примеси на магнитные свойства матрицы. Из табл. 3, в которой показаны средние магнитные моменты на атомах матрицы в первых пяти координационных сферах вокруг одиночной примеси, следует, что на первой КС примеси углерода происходит существенное уменьшение величины магнитного момента на атомах Fe и Mn по сравнению с матрицей (пятая КС), при этом величина магнитного момента на атоме марганца выше, чем на железе. Обращает на себя внимание тот факт, что в Fe–C-сплаве средний магнитный момент на атоме Fe выше, несмотря на то, что в многокомпонентных сплавах параметры решетки больше, чем в Fe–C-сплаве. Если мы рассмотрим значения магнитных моментов всех атомов Fe и Mn, расположенных в первой КС примеси (рис. 5), то

становится понятным, что это результат существования определенного количества атомов в первой КС примеси с низкими магнитными моментами 0-0.5 μ_B в сплавах с Mn и Al.

Как было показано в [31], в сплаве Fe-C низкие магнитные моменты на атоме железа появляются только на идеальной ячейке. После релаксации, хотя разброс значений остается большим и зависит от локального окружения, магнитные моменты меньше 0.5 μ_B пропадают из-за спин-флип-переходов и поляризации. Наличие низких магнитных моментов от нуля до 0.5 μ_B на атомах Fe и Mn в сплавах Fe-Mn-C и Fe-Mn-Al-C является следствием невозможности удовлетворить знаку обменного взаимодействия некоторых Fe-Fe-, Fe-Mn- и Mn-Mn-пар атомов, что приводит к обнулению моментов на этих атомах, поскольку позволяет избежать магнитной фрустрации. При этом низких магнитных моментов на атоме Fe больше, чем на атоме Mn, так как величина обменного Mn-Mn-взаимодействия (по модулю) выше значений для Fe-Fe и Fe-Mn [32]. Также из табл. 3 следует, что возмущение магнитных моментов становится малым уже на третьей сфере атомов, окружающих примесь.

Отметим, что величина индуцированного магнитного момента атома углерода во всех изучаемых сплавах увеличивается при увеличении величины намагниченности на первой КС $\sum \mu^{NN}$, достигая $\pm 0.15\mu_B$ при максимальной намагниченности ближайшего кластера атомов, при этом направление магнитного момента на атоме примеси всегда антипараллельно суммарному магнитному моменту атомов, окружающих углерод в первой КС. Рассчитанные магнитные моменты атома Al не превышали значения 0.06 μ_B .

3.2. Энтальпия растворения углерода в парамагнитных ГЦК-сплавах Fe, Fe-Mn, Fe-Mn-Al

Используя методику, описанную в разделе 2.1, и уравнение (1), мы рассчитали усредненные энтальпии растворения $\langle H_{sol} \rangle$ примеси углерода в парамагнитном сплаве Fe-Mn-Al. Результаты для сплава Fe-Mn-Al представлены в табл. 4, для сравнения мы приводим результаты для сплавов Fe-C [31] и Fe-Mn-C [32].

При растворении примеси углерода в парамагнитном γ -железе показаны значения $\langle H_{sol} \rangle$ с учетом и без учета локальной магнитной поляризации, т.е., если при расчете энтальпии растворения учесть энергии ячеек с СПФ, то $\langle H_{sol} \rangle = 0.2$ эВ. Статисти-

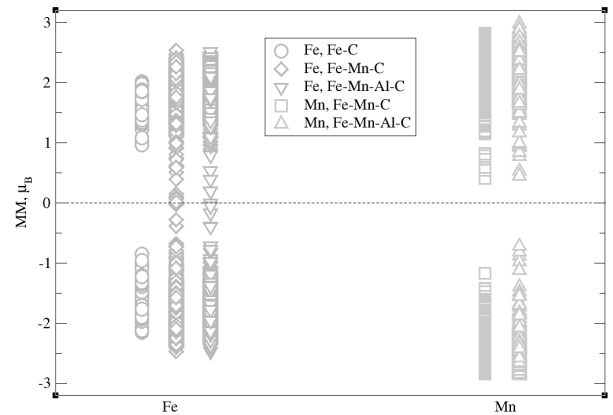


Рис. 5. Значения магнитных моментов (ММ) всех атомов Fe и Mn, расположенных в первой КС примеси в сплавах DLM Fe-C, Fe-Mn-C и Fe-Mn-Al-C

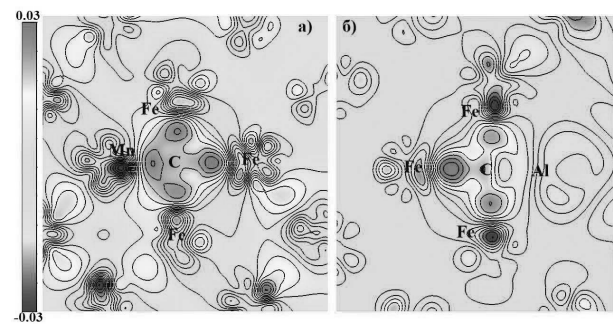


Рис. 6. Карта разности зарядовой плотности для сплава Fe-Mn-Al-C в плоскости примеси; а — с атомом марганца (3Fe, 1Mn), б — с атомом Al (3Fe, 1Al) в первой координационной сфере углерода

ческий вес таких конфигураций может стать существенным в переохлажденном аустените. В интервале высоких температур доля таких поляризации с большой степенью вероятности будет мала, поэтому если исключить их из расчета энтальпии растворения, то для температурной области стабильности аустенита $\langle H_{sol} \rangle$ равна 0.27 эВ. Расчеты показали, что в сплаве Fe-Mn-C, содержащем марганец (около 20 ат.%), энергия растворения становится ниже, чем в чистом парамагнитном γ -железе. Как показано выше, это вклад увеличения размеров октопоров и соответственного понижения энергии.

Добавление примерно 2 ат. % Al в сплав Fe-Mn увеличивает $\langle H_{sol} \rangle$ относительно сплава Fe-Mn, но при этом значение ниже, чем при растворении в γ -Fe. В табл. 4 приведены значения энергии растворения C в сплаве Fe-Mn-Al для двух случаев, а именно, с учетом и без учета энергий суперячеек, в которых Al находится в первой КС приме-

Таблица 1. Параметры решетки в сплавах Fe–Mn и Fe–Mn–Al без примесей, полученные либо с помощью уравнений (2)–(4), либо при фиксированном давлении Fe–X-ячейки, равном среднему давлению Fe–X–C-суперячеек

Сплав	$a, \text{Å}$ $\bar{P}(\text{Fe-X} - \text{C}) = P(\text{Fe-X})$ X = Mn, Mn–Al	$a, \text{Å}$ из уравнений (2)–(4)
Fe–Mn	3.650	3.651
Fe–Mn–C		3.658
Fe–Mn–Al	3.663	3.660
Fe–Mn–Al–C		3.670

Таблица 2. Средние относительные смещения ΔR_{Me} (%) позиций атомов матрицы в первых пяти координационных сферах примеси

Сплав/Металл	Номер координационной сферы				
	1	2	3	4	5
Fe–C/Fe	5.7	1.2	0.4	0.2	0.05
Fe–Mn–C/Fe	5.1	0.7	–0.2	–0.1	–0.2
Fe–Mn–C/Mn	6.9	0.8	0.2	–0.1	–0.1
Fe–Mn–Al–C/Fe	4.4	0.3	–0.1	–0.4	–0.2
Fe–Mn–Al–C/Mn	6.3	0.5	–0.3	–0.5	–0.2
Fe–Mn–Al–C/Al	14	1.0	1.0	–0.6	–0.5

Таблица 3. Средние магнитные моменты на атомах матрицы (μ_B) в первых пяти координационных сферах вокруг одиночной примеси

Сплав/Металл	Номер координационной сферы				
	1	2	3	4	5
Fe–C, Fe	1.7	2.2	2.1	2.1	2.1
Fe–Mn–C, Fe	1.5	2.1	2.0	2.0	2.0
Fe–Mn–C, Mn	1.8	2.5	2.3	2.3	2.3
Fe–Mn–Al–C, Fe	1.6	2.1	2.0	2.0	2.0
Fe–Mn–Al–C, Mn	1.9	2.5	2.4	2.4	2.4
Fe–Mn–Al–C, Al	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03

Таблица 4. Теоретические (H_{sol}) и экспериментальные значения энтальпии растворения (в эВ) примеси углерода в парамагнитных ГЦК-сплавах Fe, Fe–Mn и Fe–Mn–Al

Сплав	Теория		Эксперимент
Fe	С учетом локальной магнитной поляризации	0.20 [31]	0.36 [47]
	Без учета локальной магнитной поляризации	0.27 [31]	0.46 [48]
Fe–Mn		0.12 [32]	0.37 [48]
Fe–Mn–Al	В отсутствие Al в первой КС примеси	0.13	
	При наличии Al в первой КС примеси	0.17	

си. С учетом всех расположений атомов алюминия $\langle H_{sol} \rangle = 0.17$ эВ; с вычетом тех, в которых Al ближайший сосед примеси — $\langle H_{sol} \rangle = 0.13$ эВ. Таким образом, исключение из расчета энергий ячеек с ближайшим расположением пар Al–C понижает энтальпию растворения почти на 20%. Этот результат совпадает с экспериментальными данными работы [49], в которой при анализе мессбауэровских спектров ГЦК-сплавов Fe–Al–C и Fe–Mn–C было показано, что взаимодействие ближайших Al–C-пар является отталкивающим, в то время как атомы Mn и C, находящиеся в первой КС друг друга, характеризуются значительным притягивающим взаимодействием. Действительно, мы видим уменьшение энтальпии растворения в сплавах с Mn относительно сплавов Fe–C и существенно увеличение $\langle H_{sol} \rangle$ при расположении атомов углерода и алюминия в качестве ближайших соседей (табл. 4). В этой же работе обнаружено сильное притяжения между атомами C и Al, находящимися во второй КС друг друга, в нашей работе энергии в сплаве Fe–Mn–Al–C ниже среднего значения соответствуют ячейкам, где Al расположен во всех сферах выше первой, с чуть большим количеством на третьей и четвертой сферах, хотя доля низких энергий с атомами Al во второй КС примеси составляла примерно четверть от числа энергий ниже среднего. Отметим, что в работе [50] при проведении испытаний на растяжение аустенитных сталей Fe–Mn–C наблюдалось увеличение предела выносливости за счет динамического деформационного старения. Авторы высказали предположение, что полученный результат связан с образованием Mn–C-пар, которые вызвали локальное упрочнение.

Уменьшение энергии растворения углерода в сплавах с Mn относительно Fe–C, полученное теоретически, качественно согласуется с экспериментом [48]. В работе [48] при исследовании активности углерода в аустенитных сплавах Fe–Mn–C в интервале температур $T \approx 1000$ – 1400 К с использованием CH_4 – H_2 -метода уравнивания было показано, что энтальпия растворения графита, положительная в бинарных сплавах Fe–C, уменьшается с увеличением содержания марганца. Отметим, что энтальпии растворения углерода в сплавах на основе ГЦК-железа имеют малые значения, поэтому величина несоответствия теоретических результатов экспериментальным данным выглядит большой. При этом возможными источниками ошибок является статическое описание парамагнитного состояния [30], неполный учет длинноволнового магнитного взаимодействия в ГЦК-железе [46] из-за ограниченных размеров ячейки, электронные кор-

реляции.

Также в работе [48] сообщается, что коэффициент активности углерода уменьшается при добавлении марганца в Fe–C. Это совпадает с результатами работы [51], в которой представлена зависимость для относительного коэффициента активности углерода от концентраций легирующих элементов, из которой следует, что Mn должен уменьшать коэффициент активности, а Al должен его повышать.

Различный эффект влияния Mn и Al на подвижность атома углерода можно увидеть, анализируя карты разности зарядовой плотности, которые позволяют выделить перераспределение электронной плотности в результате образования атомной связи (рис. 6). В работе [32] при исследовании разностной зарядовой плотности для сплава Fe–Mn–C мы наблюдали, что если атом углерода окружен только атомами железа, то избыток электронов вокруг атома углерода, образованный переносом электронной плотности от Fe к C, симметрично локализован около каждого соседнего атома железа. Между самими атомами железа и вблизи углерода существуют области с пониженной электронной плотностью. Когда в первой КС примеси появляются атомы марганца, на линиях связи Mn–C и Mn–Fe образуются области избыточного заряда, закрывая области с пониженной зарядовой плотностью. В результате такого перераспределения заряда усиливается прочность связи углерода с кластером атомов первой координационной сферы, что уменьшает активность углерода и облегчает его растворимость. В сплаве Fe–Mn–Al–C тип распределения электронной плотности вокруг Fe и Mn практически не меняется, если рядом нет атома алюминия. При сечении октоэдрической плоскостью, в которой расположены атомы 3Fe, 1Mn и 1C, распределение зарядовой плотности идентично наблюдаемому в сплаве Fe–Mn–C с таким же распределением атомов (рис. 6a). В то же время сечение плоскостью, в которой находятся атомы 3Fe, 1Al и 1C показывает, что на линии связи Al–C обнаруживается существенный недостаток электронов (рис. 6б). Это ослабляет атомную связь между атомами углерода и алюминия и может увеличивать подвижность углерода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет энтальпии растворения примеси углерода в парамагнитном сплаве Fe–Mn–Al с учетом магнитного и атомного беспорядка выполнен в рамках

теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP.

Исследование показало, что рассчитанное среднее значение энтальпии растворения углерода в сплаве Fe–20ат.%Mn–2ат.%Al выше, чем в сплаве Fe–20ат.%Mn, но меньше, чем в чистом гамма-железе. Обнаружено, что взаимодействие ближайших атомов Al и C является отталкивающим, что подтверждается экспериментальными наблюдениями. Отталкивание возникает из-за появления больших деформационных искажений вокруг атома алюминия, что является энергетически невыгодной ситуацией. В то же время увеличение параметра решетки при добавлении алюминия приводит к уменьшению деформационных искажений связей Fe–C и Mn–C и увеличению геометрических размеров междоузлия, в котором растворяется углерод, что может благоприятствовать растворению примеси. Самыми энергетически выгодными оказались реализации с ближайшим окружением примеси с 1–2 атомами Mn, имеющими большие, антипараллельно направленные друг другу магнитные моменты, и атомом Al, расположенным во всех координационных сферах примеси дальше первой. Показано, что перераспределение электронной плотности вокруг атома Mn способствует увеличению прочности связи углерода с кластером атомов первой координационной сферы, в то время как атом алюминия ослабляет ее. Поэтому можно предположить, что взаимное расположение Mn и C в первой координационной сфере друг друга и атомов Al и C на второй и более дальних сферах будет приводить к уменьшению подвижности и увеличению растворимости углерода.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00193).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Curtze and V.T. Kuokkala, *Acta Mater.* **58**, 5129 (2010).
2. D. Barbier, N. Gey, S. Allain, N. Bozzolo, and M. Humbert, *Mater. Sci. Eng. A* **500**, 196 (2009).
3. O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy, and D. Barbier, *Current Opinion in Solid State and Mater. Science* **15**, 141 (2011).
4. A. Saeed-Akbari, A. Schwedt, and W. Bleck, *Scripta Mater.* **66**, 1024 (2012).
5. D. Raabe, C. C. Tasan, H. Springer, and M. Bausch, *Steel Res. Int.* **86**, 1127 (2015).
6. S. Chen, R. Rana, A. Haldar, and R. K. Ray, *Prog. Mater. Sci.* **89**, 345 (2017).
7. I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe, *Acta Mater.* **60**, 5791 (2012).
8. I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe, *Scripta Mater.* **68**, 343 (2013).
9. I. Gutierrez-Urrutia and D. Raabe, *Mater. Sci. Techn.* **30**, 1099 (2014).
10. D. Raabe, H. Springer, I. Gutierrez-Urrutia, F. Roters, M. Bausch, J.B. Seol, M. Koyama, P.P. Choi, and K. Tsuzaki, *JOM* **66**, 1845 (2014).
11. J.-B. Seol, D. Raabe, P. Choi, H.-S. Park, J.H. Kwak, and C.-G. Park, *Scripta Mater.* **68**, 348 (2013).
12. H. Springer and D. Raabe, *Acta Mater.* **60**, 4950 (2012).
13. E. Welsch, D. Ponge, S.M. Hafez Haghghat, S. Sandlöbes, P. Choi, M. Herbig, S. Zaeferrer and D. Raabe, *Acta Mater.* **116**, 188 (2016).
14. M. J. Yao, P. Dey, J.B. Seol, P. Choi, M. Herbig, R.K.W. Marceau, T. Hickel, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Acta Mater.* **106**, 229 (2016).
15. M. J. Yao, E. Welsch, D. Ponge, S.M.H. Haghghat, S. Sandlöbes, P. Choi, M. Herbig, I. Bleskov, T. Hickel, M. Lipinska-Chwalek, P. Shanthraj, C. Scheu, S. Zaeferrer, B. Gault, and D. Raabe, *Acta Mater.* **140**, 258 (2017).
16. Z. Wang, W. Lu, H. Zhao, C.H. Liebscher, J. He, D. Ponge, D. Raabe, and Z. Li, *Sci. Adv.* **6**, eaba9543 (2020).
17. H. W. King and M. A. Peters, *Can. Metall. Q.* **36**, 137 (1997).
18. F. Trichter, A. Rabinkin, M. Ron, and A. Sharfstein, *Scr. Metall.* **12**, 431 (1978).
19. W. Huang, *Calphad* **13**, 243 (1989).
20. T. Hickel, S. Sandlöbes, R. K. W. Marceau, A. Dick, I. Bleskov, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Acta Mater.* **75**, 147 (2014).
21. K. R. Limmer, J. E. Medvedeva, D. C. Van Aken, and N. I. Medvedeva, *Comput. Mater. Sci.* **99**, 253 (2015).
22. N. I. Medvedeva, M. S. Park, D. C. Van Aken, and J. E. Medvedeva, *J. Alloys Compd.* **582**, 475 (2014).
23. T. Gebhardt, D. Music, B. Hallstedt, M. Ekholm, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. M. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 295402 (2010).

24. T. Hickel, A. Dick, B. Grabowski, F. Körmann, and J. Neugebauer, *Steel Res. Int.* **80**, 4 (2009).
25. T.A Timmerscheidt and R. Dronskowski, *Steel Res. Int.* **88**, 1600292 (2017).
26. A. Georges, G. Kotliar W. Krauth and M. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996)
27. J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **19**, 2626 (1979).
28. H. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **46**, 1504 (1979).
29. B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, and H. Winter, *J. Phys. F* **15**, 1337 (1985).
30. P. Steneteg, B. Alling, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **85**, 144404 (2012).
31. A. V. Ponomareva, Yu. N. Gornostyrev and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **90**, 014439 (2014).
32. A. V. Ponomareva, B. O. Mukhamedov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 024401 (2020)
33. B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **82**, 184430, (2010)
34. A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
35. D. J. Dyson and B. Holmes, *J. Iron Steel Inst.* **208**, 469 (1970)
36. J. Charles, A. Berghezan, and A. Lutts, *J. de Phys. Coll.* **45**, 619 (1984)
37. G. de Andres, F.G. Caballero, C. Capdevila, and H. Bhadeshia, *Scripta Mater.* **39**, 791 (1998).
38. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
39. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
40. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
41. M. Methfessel and A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616, (1989).
42. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
43. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
44. H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie*, Leipzig (1937).
45. R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
46. A.V. Ruban, M. I. Katsnelson, W. Olovsson, S. I. Simak, and I. A. Arioso, *Phys. Rev. B* **71**, 054402 (2005).
47. M. Hillert and M. Jarl, *Met. Trans.* **6A**, 553 (1975).
48. T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, and J.S. Chipman, *Metallurgical Transactions* **3** 1657 (1972).
49. K. Oda, H. Fujimura, and H. Ino, *J. Phys. Condens. Mat.* **6**, 679 (1994).
50. K. Habib, M. Koyama, and H. Noguchi, *Internat. J. Fatigue* **99**, 1 (2017).
51. М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, *ЖХФ* **6**, 755 (1949).