

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Be, 71.55.Ak, 75.50.Bb

Влияние нестехиометричности карбидной фазы системы Fe–Al–C на её электронную структуру и магнитные свойства

А. А. Мекед, В. А. Андриященко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Выполнено исследование влияния параметров кристаллической решётки карбидной фазы в системе Fe–Al–C на электронную структуру, магнитные моменты и энтальпию образования. На основе рассчитанных электронных плотностей рассмотрены структура связей Fe–C и Fe–Al в соединении $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ и её изменение с изменением объёма элементарной ячейки.

Виконано дослідження впливу параметрів кристалічної ґратниці карбідної фази в системі Fe–Al–C на електронну структуру, магнетні моменти та ентальпію утворення. На основі розрахованих електронних густин розглянуто структуру зв'язків Fe–C і Fe–Al у сполуці $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ і її зміну при зміні об'єму елементарної комірки.

Investigation of influence of unit cell parameters on electronic structure, magnetic moments and enthalpy of formation of carbide phase in Fe–Al–C system is carried out. Structures of Fe–C and Fe–Al bonds in $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ compound and their change caused by the unit cell volume change are considered on the basis of calculated electron densities of states.

Ключевые слова: электронная структура, энтальпия, K-фаза, карбидная фаза, нестехиометричность.

(Получено 4 марта 2014 г.; окончат. вариант — 29 октября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Система Fe–Al–C имеет ряд особенностей, связанных с образованием и распадом мартенситных фаз, аномально высокой тетрагональностью мартенсита, повышенной устойчивостью углеродистого α -твёрдого раствора, образованием дисперсных алмазных кристаллов при относительно невысоких температурах и давлении. Особый ин-

терес представляет образование карбидной фазы Fe_3AlC , которая существенным образом влияет на механические, магнитные, тепловые свойства сплава [1]. В ряде работ было показано, что фаза Fe_3AlC (K -фаза) не достигает стехиометрического состава ни при каких условиях формирования, а существует в определённых концентрационных диапазонах — $\text{Fe}_{4-y}\text{Al}_y\text{C}_x$, где $y = 0,4-1$, $x = 0,08-0,66$ [2-4].

Нестехиометричность K -фазы учитывали в теоретических исследованиях фазовой диаграммы тройной системы Fe-Al-C [5], которые показали, что при 1200°C область гомогенности K -фазы лежит в пределах $\text{Fe}_{2,8}\text{Al}_{1,2}\text{C}_{0,7}-\text{Fe}_{2,9}\text{Al}_{1,1}\text{C}_{0,7}$. В [6] показана необходимость использования метода обобщённого градиента (потенциала SGGA) при теоретических исследованиях электронной структуры нестехиометрической K -фазы. Расчёт [7] изомерных сдвигов атомов железа в элементарных ячейках нестехиометрической K -фазы дал качественное совпадение с экспериментом. В [8] было выдвинуто предположение, что нестехиометрическая K -фаза является катализатором в процессе образования алмазов. В этих работах исследовали нестехиометрическую K -фазу, однако для расчётов использовали оптимальный параметр стехиометрической элементарной ячейки K -фазы — $0,375$ нм. При этом не учитывали, что нестехиометричность может вызывать изменение объёма ячейки, что, в свою очередь, может приводить к изменению её электронной структуры и комплекса других свойств [9].

В настоящей работе выполнен расчёт электронной структуры и некоторых физических свойств соединений нестехиометрической K -фазы с учётом изменения её объёма с использованием таких оптимальных параметров элементарной ячейки, при которых свободная энергия была бы минимальной.

2. МЕТОДИКА

В работе использовался пакет WIEN2k — набор компьютерных программ, выполняющих квантово-механические расчёты в рамках теории функционала плотности. В пакете реализован метод линейаризованных присоединённых плоских волн. Смысл теории функционала плотности сводится к решению уравнения Кона-Шэма — уравнения Шрёдингера, в котором электронная система при определённых условиях может быть описана функционалом электронной плотности. При этом многоэлектронная система заменяется системой невзаимодействующих между собой абстрактных частиц, движущихся в определённом эффективном потенциале (в который входит, например, обменно-корреляционное взаимодействие, взаимодействие с ядрами атомов и т.д.).

В качестве приближения обменно-корреляционного функционала использовалось обобщённое градиентное приближение (general-

ized gradient approximation). Энергия разделения на валентные и основные состояния равнялась -7 Рид. Количество k -точек в зоне Бриллюэна равнялось 500 для всех расчётов. Были использованы следующие значения радиусов атомных сфер (для параметра элементарной ячейки $a_0 = 0,375$ нм): для Al — 2,34 а.е., Fe — 1,87 а.е., C — 1,66 а.е. Радиусы для других параметров элементарных ячеек a вычислялись исходя из соотношения a/a_0 .

Расчёт изомерного сдвига производился по следующей формуле [10]:

$$\delta = \alpha(\rho_0^{\text{ячейки}} - \rho_0^{\text{эталона}}),$$

где δ — величина изомерного сдвига, α — калибровочная постоянная, равная $-0,291$ а.е.³мм/с [11], $\rho_0^{\text{ячейки}}$, $\rho_0^{\text{эталона}}$ — электронные плотности на ядре для атомов железа рассчитанных ячеек и атома железа эталонного образца соответственно. В качестве эталона было взято ОЦК-железо.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчёты были выполнены для следующих соединений (рис. 1):

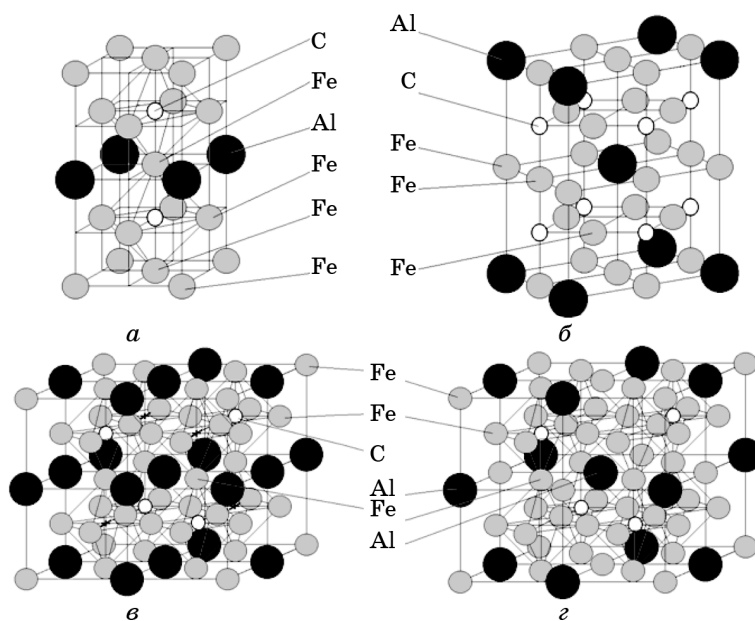


Рис. 1. Элементарные ячейки K -фазы: $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (символ Германа–Могена: $P1$) (а), $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (символ Германа–Могена: F) (б), $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ (в), $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$ (г).

$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$, $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$, Fe_3AlC , $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}_{0,5}$, $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (2 типа симметрии: $P1$ и F). В этом перечне химических составов представлены два состава ($\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$, $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$), обнаруженные экспериментально [2, 12, 13], и четыре соединения, в которых реализуется замещение атомов Al атомами Fe [3, 7, 14]. Соединение Fe_3AlC рассмотрено как стехиометрическое. Для нахождения оптимальных параметров ГЦК-решётки элементарных ячеек, соответствующих минимуму свободной энергии, строили зависимость между объёмом элементарной ячейки (использовали величину объёма 0,90, 0,95, 0,97, 0,99, 1,00, 1,01, 1,03, 1,05, 1,07 от объёма ячейки стехиометрического состава) и её полной энергии. Полученные оптимальные параметры и соответствующая им величина энтальпии представлены в табл. 1. Для достоверности был также рассчитан оптимальный параметр ячейки стехиометрической K -фазы.

Как видно из данных, приведённых в табл. 1, для нестехиометрических составов характерно уменьшение параметра элементарной ячейки на 0,4–0,8%. Оптимальный параметр стехиометрической ячейки в наших расчётах совпал с результатами предыдущих исследований [6, 15]. Наименьшее значение энтальпии образования имеет соединение $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$, а наибольшее — $\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}_{0,5}$. Разница в энтальпии образования может достигать 40%.

Отклонения от стехиометричности может привести к изменению физических и химических свойств соединений K -фазы. В связи с этим в работе рассчитаны магнитные моменты, изомерные сдвиги и плотности электронных состояний для разных составов K -фазы.

В таблице 2 представлены магнитные моменты до и после оптимизации объёма относительно свободной энергии. Как видно из таблицы, после оптимизации величина магнитного момента уменьшалась как в ячейке в целом, так и на отдельных атомах. Однако для соединения $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ на одних атомах железа магнитный момент возрастал, а на других (имеющих в окружении первой координационной сферы вакансии вместо углерода) — убывал. В целом

ТАБЛИЦА 1. Рассчитанные оптимальные параметры кристаллической решётки K -фазы и соответствующие значения энтальпии образования.

Соединение	a , нм	Энтальпия образования, эВ/атом
$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$	0,3725	-0,0348
$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$	0,3719	-0,0335
Fe_3AlC	0,3750	-0,0318
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}_{0,5}$	0,3720	-0,0244
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ ($P1$)	0,3732	-0,0282
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (F)	0,3734	-0,0279

ТАБЛИЦА 2. Магнитный момент на атомах и суммарный магнитный момент ячейки, усреднённый по объёму: в расчётах использовался оптимальный параметр ячейки (*a*) или параметр ячейки, соответствующий стехиометрическому составу (*b*).

Соединение	Магнитный момент, μ_B							
	Ячейки ($\mu_B/\text{нм}^3$) ^{<i>a</i>}	Ячейки ($\mu_B/\text{нм}^3$) ^{<i>b</i>}	Fe ^{<i>a</i>}	Fe ^{<i>b</i>}	C ^{<i>a</i>}	C ^{<i>b</i>}	Al ^{<i>a</i>}	Al ^{<i>b</i>}
Fe ₃ AlC _{0,66}	82	83	1,55	1,64	-0,13	-0,12	-0,13	-0,12
Fe ₃ AlC _{0,5}	97	97	1,74	1,77	-0,16	-0,17	-0,12	-0,14
Fe ₃ AlC	–	60	–	1,06	–	-0,09	–	-0,09
Fe _{3,5} Al _{0,5} C _{0,5}	140	140	2,0	2,04	-0,16	-0,17	-0,12	-0,13
Fe _{3,5} Al _{0,5} C (<i>P1</i>)	94	96	1,59	1,64	-0,09	-0,10	-0,09	-0,10
Fe _{3,5} Al _{0,5} C (<i>F</i>)	100	104	1,35	1,39	-0,09	-0,10	-0,09	-0,10

намагниченность после выполнения оптимизации по объёму (105 А·м²/кг для ячейки Fe₃AlC_{0,66}) лучше соответствовала экспериментальным данным [7] (80 А·м²/кг), тогда как при использовании параметра ячейки 0,375 нм намагниченность оказывалась значительно большей (120 А·м²/кг).

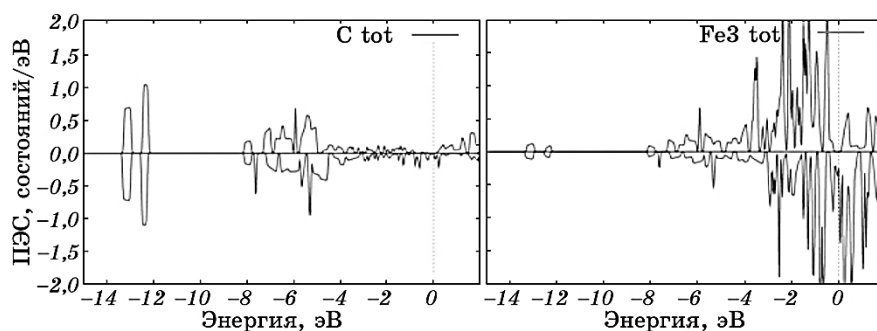
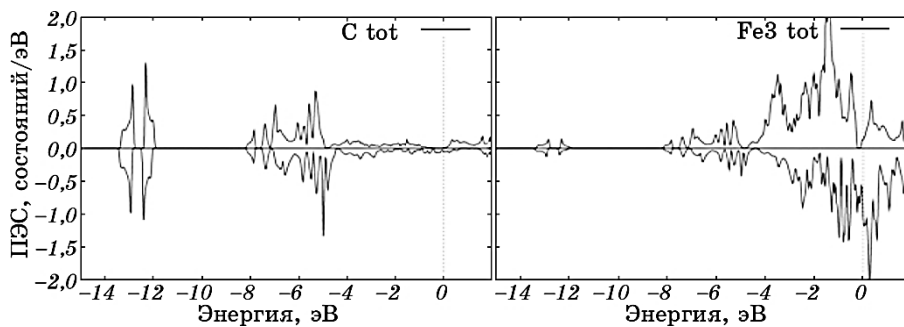
Результаты расчётов изомерного сдвига дают качественное совпадение как при использовании параметра $a = 0,375$ нм, так и параметров, соответствующих минимуму свободной энергии. В эксперименте величина изомерного сдвига атомов железа с одним атомом углерода в первой координационной сфере была меньше, чем для атома железа с двумя атомами углерода. Это же верно и для расчётных данных: 0,228 мм/с и 0,203 мм/с при использовании оптимального параметра элементарной ячейки и 0,23 мм/с и 0,20 мм/с при использовании параметра $a = 0,375$ нм.

Увеличение изомерного сдвига у одних атомов и уменьшение у других говорит о перераспределении плотности валентных *d*-электронов и плотности *s*-электронов на ядрах этих атомов. В таблице 3 показаны расчётные значения изомерных сдвигов на атомах железа. Следует отметить, что количественно теоретические значения оказались меньше экспериментальных.

При использовании параметра ячейки $a = 0,3725$ нм (по сравнению с $a = 0,375$ нм) плотности электронных состояний атомов углерода в ячейке Fe₃AlC_{0,66} делокализуются (соответствующие пики уширяются), а атомов железа — локализируются (рис. 2, 3). При этом усиливается гибридизация плотностей электронных состояний атомов Fe и C, которые отвечают за стабильность октаэдрического каркаса из атомов железа *K*-фазы и самой её ячейки [1, 4, 8]. Этим объясняется меньшее значение энтальпии для параметра $a = 0,3725$ нм.

ТАБЛИЦА 3. Величина изомерного сдвига.

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/с	
	При использовании оптимального параметра ячейки	При использовании параметра $a = 0,375$ нм
Fe_3AlC	0,247	0,247
$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$	0,190	0,200
$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$	0,203; 0,228	0,200; 0,230
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,7}\text{C}_{0,4}$ (эксперимент [3])	—	0,420 (C–Fe) 0,460 (C–Fe–C)
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}_{0,5}$	0,160	0,165
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (P1)	0,209	0,211
$\text{Fe}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$ (F)	0,251	0,254

Рис. 2. Полные плотности электронных состояний атомов железа и углерода в ячейке $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ с параметром $a = 0,3725$ нм.Рис. 3. Полные плотности электронных состояний атомов железа и углерода в ячейке $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$ с параметром $a = 0,375$ нм.

Плотности электронных состояний атомов алюминия также

уширяются вслед за плотностями электронных состояний атомов железа, с которыми они образуют связи.

На рисунке 3 представлены плотности электронных состояний атомов Fe и C соединения $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$, полученные при использовании параметра ячейки $a = 0,3725$ нм. Основной вклад во взаимодействие между атомами вносят электроны C_{2p} - и Fe_{3d} -орбиталей с энергиями на уровне -8 – -4 эВ ниже уровня Ферми, что означает, что связь между этими двумя атомами является ковалентной. На это же указывает и то, что распределение электронной плотности вокруг атомов железа и углерода имеет не равномерный, а направленный характер (рис. 4).

В свою очередь, наличие переноса заряда на карте разностей электронных плотностей атомов Fe-C и суперпозиция свободных атомов указывает на наличие ионного характера связи между атомами Fe и C. Вклад в связь между атомами Fe и Al вносят как взаимодействие между Al_{3p} и Fe_{3d} электронами (на уровне -47 – -2 эВ),

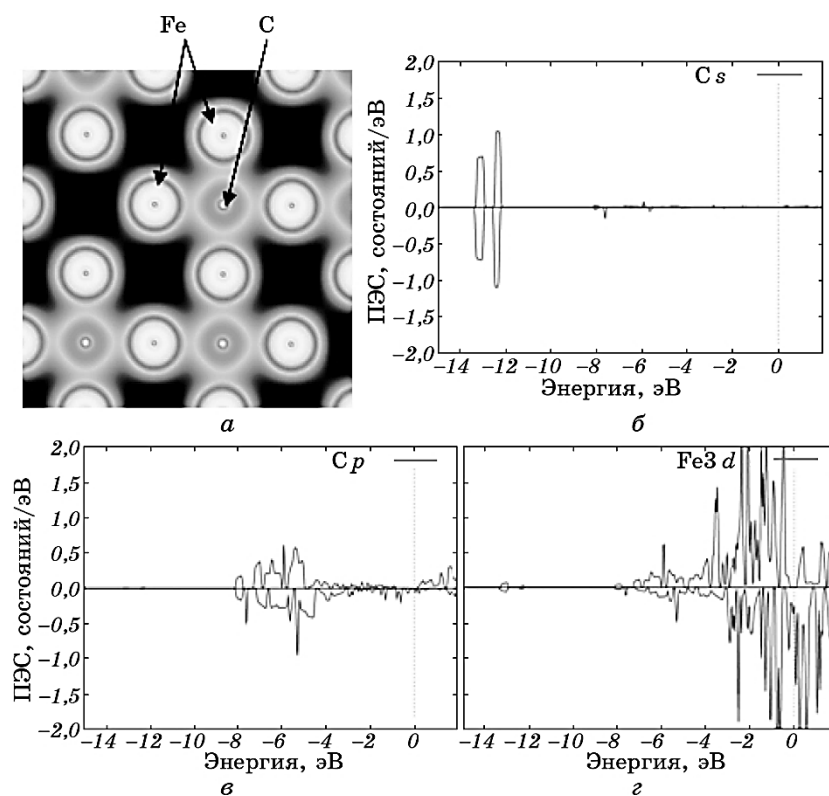


Рис. 4. Карта распределения электронных плотностей для плоскости (002) (a) и парциальные плотности электронных состояний атомов Fe и C (б–г), расположенных в этой плоскости ячейки $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$.

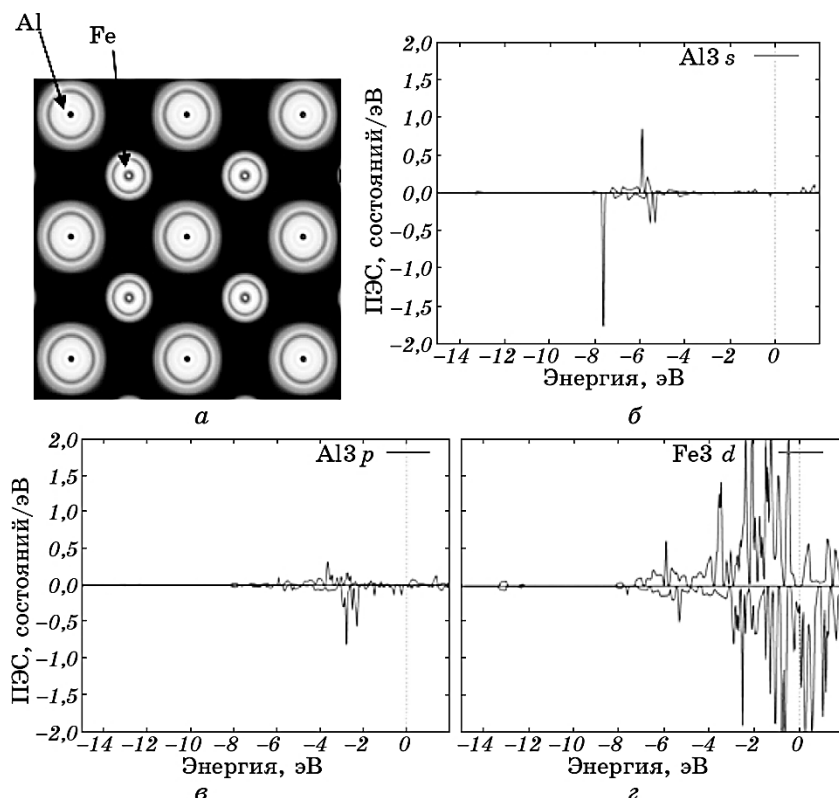


Рис. 5. Карта распределения электронных плотностей для плоскости (001) (а) и парциальные плотности электронных состояний атомов Fe и Al (б–д), расположенных в этой плоскости ячейки $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$.

так и Al_{3s} и Fe_{3d} электронами (–7–5 эВ) (рис. 5).

Локализация s -электронов алюминия и d -электронов железа на уровне –7–5 эВ говорит также о наличии ковалентной связи между атомами. Взаимодействие между $3p$ - и $3d$ -состояниями соответствует металлическому типу связи. Таким образом, взаимодействие между электронами атомов Fe и Al имеет комплексную структуру.

4. ВЫВОДЫ

Разница в энтальпии образования ячеек нестехиометрического состава может достигать значительной величины — 40%. Минимальное значение энтальпии соответствовало ячейке $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,66}$. Оптимальный параметр ячеек нестехиометрического состава был меньше на 0,4–0,8% по сравнению с параметром элементарной ячейки стехиометрического состава. Электронные плотности атомов желе-

за и алюминия таких ячеек локализовались, а атомов углерода — делокализовались по сравнению с ячейками неоптимального объёма. При этом усиливалась гибридизация плотностей атомов железа и углерода, что повышало стабильность атомной конфигурации *K*-фазы.

Магнитный момент ячейки, оптимизированной по объёму, уменьшался как для ячейки в целом, так и для отдельных атомов. Для соединения Fe₃AlC_{0,66} магнитный момент атомов железа, имеющих в первой координационной сфере атом углерода, уменьшался, а в случае отсутствия атома углерода — увеличивался. Поведение изомерного сдвига мёссбауэровского спектра атомов железа в ячейке Fe₃AlC_{0,66} коррелирует с поведением магнитных моментов, что говорит о перераспределении плотности валентных *d*-электронов и плотности *s*-электронов на ядрах этих атомов.

Направленный характер электронной плотности атомов железа и углерода указывал на ковалентную связь между ними. Вследствие этого взаимодействие между атомами железа и углерода в ячейках нестехиометрической *K*-фазы приобрело выраженный комплексный характер, что дополнительно свидетельствовало о природе стабильности такой ячейки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Андриященко, А. В. Бавол, Т. Л. Блинохватов, А. Г. Гаран, Е. Н. Дзевин, Г. С. Могильный, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 9: 1257 (2009).
2. В. А. Андриященко, В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, *Физ. мет. металловед.*, **60**, № 4: 683 (1985).
3. M. Palm and G. Inden, *Intermetallics*, **3**, No. 6: 443 (1995).
4. J. Yang, P. La, W. Liu, and Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, Nos. 1–2: 8 (2004).
5. H. Ohtani, M. Yamano, and M. Hasebe, *ISIJ International*, **44**, No. 10: 1738 (2004).
6. R. Besson, A. Legris, D. Connétable, and P. Maugis, *Phys. Rev. B*, **78**, No. 1: 014204–1 (2008).
7. О. В. Бавол, *Вплив термобаричної обробки на структурно-фазовий стан високовуглецевих Fe–Al-сплавів* (Автореф. канд. дисертації) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2012).
8. A. A. Mekhed and V. A. Andrushenko, *Solid State Phenomena*, **203–204**: 402 (2013).
9. K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, *Comp. Phys. Communications*, **147**: 71 (2002).
10. P. Blaha, *J. Phys.: Conference Series*, **217**, No. 1: 012009 (2010).
11. U. D. Wdowik and K. Ruebenbauer, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 15: 155118 (2007).
12. H. Fujimura and H. Ino, *J. Jpn. Inst. Met.*, **59**, No. 7: 686 (1995).
13. J. Yang, P. La, W. Liu, and Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, Nos. 1–2: 8 (2004).
14. В. А. Андриященко, В. Н. Антонов, Л. В. Бекенёв, *Физика и химия твёрдого тела*, **4**, № 3: 498 (2003).

REFERENCES

1. V. A. Andryushchenko, O. V. Baval, T. L. Blinokhvatov, A. G. Garan, E. M. Dzevin, and G. S. Mogil'nyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 9: 1257 (2009) (in Russian).
2. V. A. Andryushchenko, V. G. Gavriljuk, and V. M. Nadutov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **60**, No. 4: 683 (1985) (in Russian).
3. M. Palm and G. Inden, *Intermetallics*, **3**, No. 6: 443 (1995).
4. J. Yang, P. La, W. Liu, and Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, Nos. 1–2: 8 (2004).
5. H. Ohtani, M. Yamano, and M. Hasebe, *ISIJ International*, **44**, No. 10: 1738 (2004).
6. R. Besson, A. Legris, D. Connétable, and P. Maugis, *Phys. Rev. B*, **78**, No. 1: 014204-1 (2008).
7. O. V. Baval, *Vplyv Termobarychnoyi Obrobky na Strukturno-Fazovyy Stan Vysokovugletsevykh Fe–Al-Splaviv (Influence of Thermobaric Treatment on Structural and Phase State of High-Carbon Fe–Al-Alloys)* (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. Techn. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2012) (in Ukrainian).
8. A. A. Mekhed and V. A. Andrushenko, *Solid State Phenomena*, **203–204**: 402 (2013).
9. K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, *Comp. Phys. Communications*, **147**: 71 (2002).
10. P. Blaha, *J. Phys.: Conference Series*, **217**, No. 1: 012009 (2010).
11. U. D. Wdowik and K. Ruebenbauer, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 15: 155118 (2007).
12. H. Fujimura and H. Ino, *J. Jpn. Inst. Met.*, **59**, No. 7: 686 (1995).
13. J. Yang, P. La, W. Liu, and Y. Hao, *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, Nos. 1–2: 8 (2004).
14. V. A. Andryushchenko, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tela*, **4**, No. 3: 498 (2003) (in Russian).