

# Моделирование структурных, электронных и магнитных свойств бороцементитов $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$

© Н.И. Медведева, И.Р. Шеин, О.Ю. Гутина, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2007 г.)

В рамках неэмпирического метода функционала электронной плотности выполнен анализ структурных, электронных, магнитных свойств и энтальпии образования для бороцементитов железа  $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  при  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1$ . Установлено, что параметр орторомбической решетки  $a$  линейно возрастает, а параметры  $b$  и  $c$  убывают с увеличением концентрации бора. Плотность состояний на уровне Ферми меняется слабо, а основные изменения в зонной структуре происходят в области дна валентных полос. Магнитный момент на атомах железа и полная намагниченность и стабильность фаз  $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  линейно возрастают с ростом концентрации бора.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-03-32021) и Фондом ОАО „ММК“, ИТЦ „Аусферр“ и ФНиО „Интелс“ (грант № 41-06-01).

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Bc

## 1. Введение

Большое внимание, уделяемое влиянию примеси бора на физико-химические свойства цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , определяется исключительно важной ролью системы  $\text{Fe}-\text{C}-\text{B}$  в металлургии и материаловедении. Введение бора в состав промышленных легированных сталей используется для увеличения их прочности, прокаливаемости и повышения порога хладноломкости. Присутствие бора подавляет выделение феррита в аустенитовых сталях во время термообработки. Бор имеет высокую нейтронную поглотительную способность, и сталь с добавлением бора используется в ядерной промышленности. Боридные покрытия обладают высокой твердостью и износостойкостью, которая определяется наличием твердого раствора (ТР) на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , а также ряда карбидных ( $\text{Me}_3\text{C}$ ) и боридных ( $\text{MeB}$ ,  $\text{Me}_2\text{B}$ ,  $\text{Me}_{23}\text{B}_6$ ) выделений. Установлено, что бор хорошо растворяется в цементите  $\text{Fe}_3\text{C}$ , являющемся одним из основных компонентов углеродистых сталей и чугуна [1,2]. Растворимость бора в цементите существенно зависит от температуры: бор может заместить примерно до 80% углерода при  $1000^\circ\text{C}$  и около 60% при  $600^\circ\text{C}$ , образуя так называемые бороцементиты —  $\text{Fe}_3\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.8}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.8}$  соответственно [1].

Несмотря на высокую технологическую значимость цементита, влияние примеси бора на его кристаллическую структуру и электронные свойства остается неизученным. Известно, что соединение  $\text{Fe}_3\text{C}$  является метастабильным и легко распадается с выделением графита (так называемый процесс графитизации), однако борид  $\text{Fe}_3\text{B}$  стабилен, поэтому важным является изучение стабильности цементита в зависимости от концентрации бора.

В настоящей работе *ab initio* методом в рамках функционала электронной плотности проведено тео-

ретическое исследование концентрационных изменений структурных, электронных, энергетических и магнитных характеристик бороцементитов — непрерывного ряда твердых растворов  $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  — в зависимости от содержания  $\text{C/B}$ .

## 2. Метод расчета и структура

Расчеты  $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1$ ) выполнены методом проекционных присоединенных волн (projector augmented-wave, PAW) [3] с использованием пакета программ Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) в спин-поляризованном варианте. Обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) использовалось для обменно-корреляционного члена. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по  $6 \times 6 \times 6$   $k$ -точкам, а кинетическая энергия обрезания (cutoff) выбрана равной  $400 \text{ eV}$ . Оптимизация структуры проводилась минимизацией сил с параметром cutoff  $5 \text{ meV/\AA}$ .

Цементит кристаллизуется в орторомбической решетке, пространственная группа  $Pbnm$ ,  $Z = 4$ . Элементарная ячейка содержит четыре атома углерода и два типа атомов железа, занимающих неэквивалентные позиции: восемь атомов железа находятся в общих (general,  $\text{Fe}^g$ ) позициях и четыре атома железа в специальных (special,  $\text{Fe}^s$ ) позициях. Каждый атом углерода находится в тригонально-призматическом окружении атомов железа [ $\text{Fe}_2^s\text{Fe}_4^g$ ] со средним расстоянием  $\text{Fe}-\text{C} \sim 2.018 \text{ \AA}$  [4].

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства. Как следует из данных табл. 1, для  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{B}$  расчетные значения параметров решетки ( $a, b, c$ ) и объемов ячеек ( $V$ ) хорошо

**Таблица 1.** Оптимизированные параметры решетки ( $\text{\AA}$ ) и объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) для борцементитов  $Fe_3C_{1-x}B_x$

	$Fe_3C$	$Fe_3C_{0.75}B_{0.25}$	$Fe_3C_{0.5}B_{0.5}$	$Fe_3C_{0.25}B_{0.75}$	$Fe_3B$
$a$	5.058 (5.082)	5.126	5.218	5.315	5.397 (5.433)
$b$	6.703 (6.733)	6.670	6.652	6.629	6.650 (6.656)
$c$	4.506 (4.521)	4.467	4.438	4.407	4.363 (4.454)
$V$	152.77	152.73	154.05	155.27	156.59

Примечание. В скобках для  $Fe_3C$  приведены экспериментальные данные работы [5], для  $Fe_3B$  — [6].

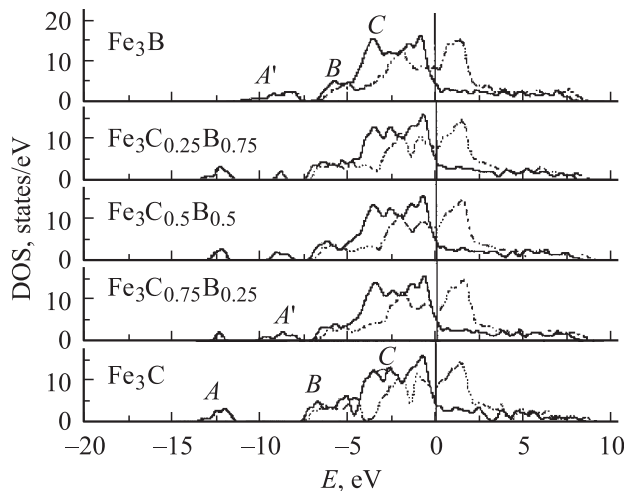
согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Расчеты показали, что для  $Fe_3C_{1-x}B_x$  с ростом соотношения В/С (т.е. при последовательном замещении атомов углерода с малым атомным радиусом ( $0.77 \text{\AA}$ ) атомами бора с большим радиусом ( $0.91 \text{\AA}$ )) объем ячейки борцементита возрастает. При этом, однако, обнаружено, что параметры решетки ( $a, b$  и  $c$ ) меняются противоположным образом: с ростом концентрации бора параметр решетки  $a$  линейно растет, а параметры  $b$  и  $c$  уменьшаются. Наиболее существенно меняется параметр  $a$  (на 6.7% при переходе от  $Fe_3C$  к  $Fe_3B$ ), изменение параметров  $b$  (0.8%) и  $c$  (3.2%) значительно меньше, т.е. увеличение объема в ряду  $Fe_3C \rightarrow Fe_3C_{1-x}B_x \rightarrow Fe_3B$  определяется ростом параметра  $a$ .

**3.2. Электронные свойства.** Полные плотности электронных состояний  $Fe_3C_{1-x}B_x$  приведены на рис. 1. Видно, что валентная зона  $Fe_3C$  (в согласии с предшествующими расчетами [7–11]) включает три подполосы  $A, B$  и  $C$ , где нижняя полоса  $A$  образована  $2s$ -состояниями углерода, полоса  $B$  содержит в основном вклады  $C2p$ -состояний. Верхний край валентной зоны (полоса  $C$ ) образован преимущественно  $Fe3d$ -состояниями. Гибридизация  $Fe3d-C2p$ -состояний достаточно мала, о чем свидетельствуют малые вклады  $C2p$ - и  $Fe3d$ -состояний в области полос  $C$  и  $B$  соот-

ветственно. Уровень Ферми ( $E_F = 0$ ) расположен между почти полностью занятыми  $3d$ -состояниями со спином вверх ( $3d^{\uparrow}$ ) и частично свободными  $3d$ -состояниями со спином вниз ( $3d^{\downarrow}$ ). Магнитные моменты (ММ) на атомах железа равны  $1.96$  и  $1.86 \mu_B$  (на атомах  $Fe^s$  и  $Fe^g$  соответственно), а на атомах углерода —  $0.12 \mu_B$ .

При замещении углерода бором в  $Fe_3C_{1-x}B_x$  появляется дополнительная полоса  $A'$  в области от  $-9.5$  до  $-7.5 \text{ eV}$  (рис. 1), которая образована  $B2s$ -состояниями. Состояния  $B2p$  смещены в область более высоких энергий по сравнению с  $2p$ -состояниями углерода. С увеличением концентрации бора полоса  $A'$  закономерно уширяется, а более низкоэнергетическая  $C2s$ -полоса ( $A$ ) соответственно сужается. Одновременно происходит изменение относительных вкладов  $C2p/B2p$ -состояний в область валентной полосы. Поскольку  $B2p$ -состояния располагаются в области  $Fe3d$ -полосы  $C$ , рост их концентрации приводит к увеличению перекрытия  $Fe3d$ - и  $B2p$ -состояний, т.е. к усилению  $Fe3d-2p$ -гибридизации при переходе от карбида к бориду. Для всех составов  $Fe_3C_{1-x}B_x$  уровень Ферми расположен в области почти заполненных  $Fe3d^{\uparrow}$ -состояний и в локальном минимуме незаполненных  $Fe3p$ -состояний, в результате общая плотность состояний на уровне Ферми в ряду  $Fe_3C \rightarrow Fe_3C_{1-x}B_x \rightarrow Fe_3B$  меняется незначительно, линейно возрастая от  $0.75$  ( $Fe_3C$ ) до  $0.80 \text{ states/eV}\cdot\text{atom}$  ( $Fe_3B$ ) в основном за счет вкладов от  $Fe3d^{\downarrow}$ -состояний.

Проведенные расчеты позволяют интерпретировать мессбауэровские данные [12,13], согласно которым при замещении в составе  $Fe_3C$  углерода бором изомерный сдвиг на ядрах железа в системе  $Fe_3C_{1-x}B_x$  слабо зависит от концентрации бора. Как известно, изомерный сдвиг определяется плотностью  $s$ -электронов на ядре и зависит от заселенности как  $3d$ -, так и  $4s$ -валентных состояний за счет эффекта экранирования. Однако изменения этих заселенностей влияют на изомерный сдвиг различным образом. Уменьшение заселенности  $3d$ -состояний ( $q^{3d}$ ) приводит к уменьшению изомерного сдвига, а уменьшение заселенности  $4s$ -состояний ( $q^{4s}$ ), наоборот, обуславливает рост величины изомерного сдвига. Полученные усредненные заселенности  $Fe3d$ -состояний линейно уменьшаются с ростом  $x$ , и разность между значениями для  $Fe_3B$  и  $Fe_3C$  по нашим данным составляет  $\Delta q^{3d} = -0.057 \text{ e/atom}$ , в то время как  $\Delta q^{4s} = +0.018 \text{ e/atom}$ . С учетом больше-



**Рис. 1.** Полные плотности состояний для  $Fe_3C_{1-x}B_x$ . Сплошная линия — состояния со спином вверх, пунктирная — состояния со спином вниз.

**Таблица 2.** Усредненные атомные магнитные моменты (ММ,  $\mu_B$ ), полная намагниченность  $M$  ( $\mu_B/\text{form.unit}$ ) и энтальпия образования  $\Delta H$  (eV/form.unit) для цементитоподобных фаз в системе

Параметры фаз	Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub>	Fe <sub>3</sub> C <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub>	Fe <sub>3</sub> C <sub>0.25</sub> B <sub>0.75</sub>	Fe <sub>3</sub> B
ММ [C]	-0.12	-0.12	-0.12	-0.12	-
ММ [B]	-	-0.14	-0.15	-0.15	-0.16
ММ [Fe <sup>s</sup> ]	1.96 (1.99)	2.04	2.15	2.22	2.28 (2.06)
ММ [Fe <sup>g</sup> ]	1.86 (1.95)	1.89	1.90	1.91	1.94 (1.89)
$M$	22.25	22.75	23.23	23.64	24.10
$\Delta H$	+0.22	-0.06	-0.33	-0.59	-0.87

го экранирующего эффекта 4s-электронов постоянство изомерного сдвига [12,13] может быть объяснено компенсирующим эффектом, обусловленным ростом заселенности 4s-состояний.

3.3. Стабильность и химическая связь в бороцементитах. Относительную стабильность Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>B и ТР Fe<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub> оценивали по изменению энтальпий их образования ( $\Delta H$ ), рассчитанных на основе полных энергий ( $E_{\text{tot}}$ ) цементитоподобных фаз  $E_{\text{tot}}(\text{Fe}_3\text{C}$ , Fe<sub>3</sub>B и ТР Fe<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>), ОЦК-железа  $E_{\text{tot}}(\text{Fe})$ , графита  $E_{\text{tot}}(\text{C})$  и  $\alpha$ -бора  $E_{\text{tot}}(\text{B})$  как

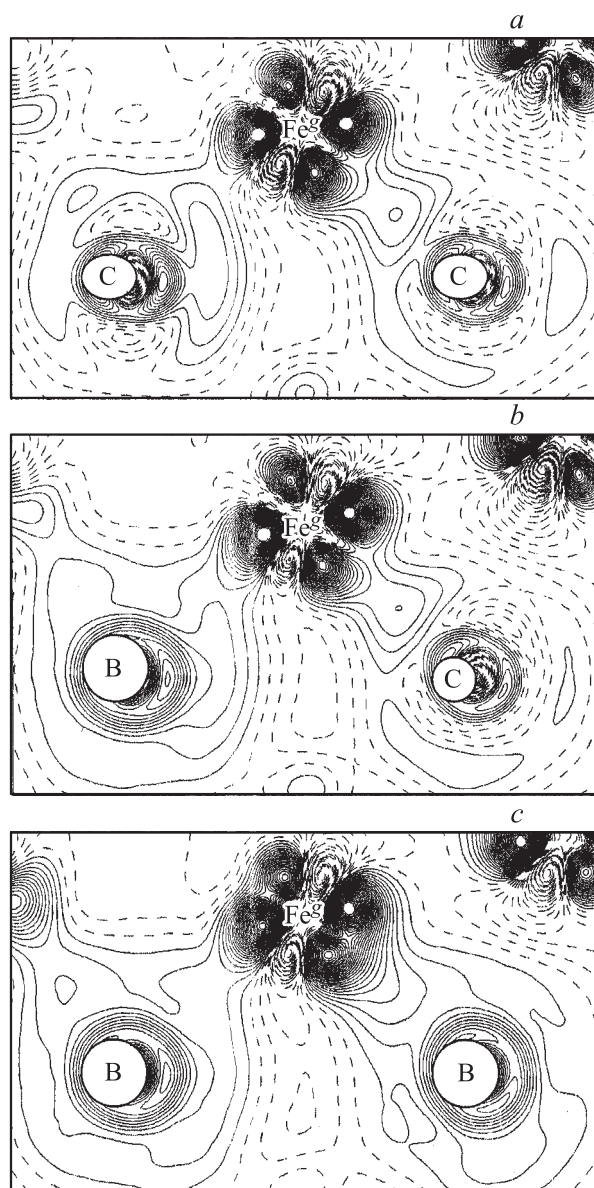
$$\Delta H^{\text{Fe}_3\text{C}, \text{Fe}_3\text{B}} = E_{\text{tot}}(\text{Fe}_3\text{C}, \text{B}) - \{3E_{\text{tot}}(\text{Fe}) + E_{\text{tot}}(\text{C}, \text{B})\},$$

$$\Delta H^{\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x} = E_{\text{tot}}(\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}, \text{B}_x) - \{3E_{\text{tot}}(\text{Fe}) + (1-x)E_{\text{tot}}(\text{C}) + xE_{\text{tot}}(\text{B})\}.$$

Из табл. 2 видно, что  $\Delta H^{\text{Fe}_3\text{C}} > 0$ , что согласуется с наблюдаемым метастабильным поведением Fe<sub>3</sub>C при нормальных условиях [14]. Для состава бороцементита Fe<sub>3</sub>C<sub>0.75</sub>B<sub>0.25</sub> энтальпия образования становится отрицательной; дальнейший рост  $x$  приводит к увеличению абсолютной величины  $\Delta H^{\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x}$ , которая принимает максимальное значение для Fe<sub>3</sub>B ( $\Delta H^{\text{Fe}_3\text{B}} = -0.87$  eV/form.unit). Как известно [15], в отличие от карбида борид Fe<sub>3</sub>B является стабильной фазой. Согласно нашим расчетам, зависимость  $\Delta H(x)$  линейная, а смена знака  $\Delta H$  происходит примерно при  $x = 20\%$ .

Установленное концентрационное изменение  $\Delta H$  бороцементитов может быть объяснено с учетом особенностей перестройки межатомных взаимодействий в ряду Fe<sub>3</sub>C  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>B. Из представленных на рис. 2 карт зарядовой плотности видно, что ковалентные связи Fe–B являются более сильными, чем связи Fe–C. Поскольку с ростом концентрации бора объем ячейки возрастает и происходит ослабление Fe–Fe-связей, общая стабилизация бороцементитов при росте содержания бора обусловлена увеличением числа сильных ковалентных Fe–B-связей. Этот вывод следует также из анализа рассчитанных нами плотностей состояний (рис. 1), демонстрирующих в ряду Fe<sub>3</sub>C  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>B рост

плотности состояний в области от  $-3.5$  до  $-2.5$  eV, что свидетельствует об усилении  $d-p$ -гибридизации.



**Рис. 2.** Карты зарядовой плотности в плоскости C(B)–Fe<sup>g</sup>–C(B) для Fe<sub>3</sub>C (a), Fe<sub>3</sub>C<sub>0.75</sub>B<sub>0.25</sub> (b) и Fe<sub>3</sub>B (c).

3.4. Магнитные свойства. В табл. 2 представлены ММ атомов углерода, бора и железа в неэквивалентных позициях, а также полная намагниченность  $Fe_3C_{1-x}B_x$ . Видно, что углерод и бор имеют незначительные индуцированные ММ, возникающие из-за поляризации  $2p$ -состояний за счет ковалентных связей Fe–C(B), причем ММ атомов бора оказываются выше, чем ММ атомов углерода (вследствие более сильной орбитальной гибридизации B–Fe в сравнении с C–Fe). С ростом концентрации бора ММ на атомах железа возрастают, причем более существенный рост моментов наблюдается на атомах  $Fe^s$ , чем на атомах  $Fe^g$ . Как видно из табл. 2, общая намагниченность борцементитов в ряду  $Fe_3C \rightarrow Fe_3C_{1-x}B_x \rightarrow Fe_3B$  линейно растет. Расчеты показывают, что за увеличение ММ и намагниченности с ростом  $x$  ответственны два фактора: уменьшение заселенности  $Fe3d$ -состояний (снижение плотности состояний в области от  $-2\text{ eV}$  до  $E_F$ ) и рост объема элементарной ячейки цементита.

В целом, из проведенных расчетов следует, что в ряду борцементитов  $Fe_3C \rightarrow Fe_3C_{1-x}B_x \rightarrow Fe_3B$  объем элементарной ячейки возрастает за счет роста параметра решетки  $a$ , тогда как параметры  $b$  и  $c$  уменьшаются. Основные изменения электронного спектра происходят в области дна валентной зоны и связаны с перераспределением вкладов  $C2p/B2p$ -состояний в область полосы  $Fe3d$ -состояний, тогда как плотность состояний на уровне Ферми меняется незначительно. Установлено, что постоянство изомерного сдвига для различных концентраций бора обусловлено компенсацией вкладов, связанных с уменьшением заселенности  $3d$ - и ростом заселенности  $4s$ -состояний железа. С возрастанием концентрации бора происходит стабилизация борцементитов, и вблизи состава  $Fe_3C_{0.80}B_{0.20}$  наблюдается смена знака энтальпии образования. ММ на атомах железа и полная намагниченность возрастают с ростом концентрации бора, и индуцированные ММ на атомах бора выше, чем на атомах углерода, за счет более сильной орбитальной  $p$ – $d$ -гибридизации.

## Список литературы

- [1] M.E. Nicholson. Trans. Met. Soc. **209**, 1 (1957).
- [2] I.S. Koifman, V.A. Egorshina, G.V. Laskova. Met. Sci. Heat Treat. **2**, 141 (1969).
- [3] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [4] E.J. Fasiska, G.A. Jeffry. Acta Cryst. **19**, 463 (1965).
- [5] I.G. Wood, L. Vocadlo, K.S. Knight, D.P. Dobson, W.G. Marshall, G.D. Price, J. Brodholt. J. Appl. Cryst. **37**, 82 (2004).
- [6] S. Nagakura. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 1213 (1961).
- [7] W.C. Chiou, E.A. Carter. Surf. Sci. **530**, 87 (2003).
- [8] Н.И. Медведева, Л.Е. Карькина. ФММ **96**, 16 (2003).
- [9] I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. Physica B: Cond. Matter **371**, 126 (2006).
- [10] Н.И. Медведева, Л.Е. Карькина, А.Л. Ивановский. ФТТ **48**, 17 (2006).
- [11] Н.И. Медведева, Л.Е. Карькина, А.Л. Ивановский. ФММ **101**, 440 (2006).
- [12] H. Bernas, I.A. Campbell, R. Fruchart. J. Phys. Chem. Sol. **28**, 17 (1967).
- [13] H. Bernas, I.A. Campbell. Phys. Lett. **24 A**, 74 (1967).
- [14] M. Umemoto, Y. Todaka, T. Takahashi, P. Tokumiya, K. Tsuchiya. Mater. Sci. Eng. A **375–377**, 894 (2004).
- [15] Г.В. Самсонов, Н.М. Винницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976).