

Structural and magnetic phase transitions in $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ alloys: an *ab initio* study**Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$:
исследования *ab initio******A. B. Koshkin, M. A. Zagrebin*, M. V. Matyunina, V. D. Buchelnikov******A. Б. Кошкин, М. А. Загребин*, М. В. Матюнина, В. Д. Бучельников***

Chelyabinsk State University, Bratyeв Kashirinykh str. 129, Chelyabinsk, 454001, Russia

*miczag@mail.ru

Челябинский государственный университет, Россия, Челябинск, 454001, ул. Братьев Кашириных, 129

*miczag@mail.ru

ABSTRACT

The aim of the present work is a complex study of structural and magnetic phase transitions in $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ at.%) alloy with the help of density functional theory at zero temperature. In this work, using the Korringa – Kohn – Rostoker Greens function method with a coherent potential approximation of the equilibrium lattice parameters, ground-state energy, and magnetic exchange interactions for $D0_3$, $B2$, and $A2$ structures are calculated. The equilibrium lattice constants demonstrate increasing behavior with increasing Al content. Studies of the ground-state energies show that the $D0_3$ structure is the most stable at all concentrations. Using the values of the equilibrium total energies of the system, the temperatures of structural phase transitions are estimated. With the help of mean-field approximation in the frame of the Heisenberg model, the Curie temperatures are obtained in a wide concentration range. Curie temperatures decrease with increasing of Al content. Based on structural and magnetic transition temperatures, the theoretical phase diagram of $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ alloy was plotted. The phase diagram follows that the structural transitions from the ordered cubic phase to a completely disordered structure occur via a partially ordered structure over the entire concentration range with temperature increasing. The obtained phase diagram is in qualitative agreement with experimental data.

KEYWORDS

Fe-Al alloy; phase diagram; first principles; Curie temperature.

АННОТАЦИЯ

Целью работы является комплексное исследование структурных и магнитных фазовых переходов в сплаве $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%) с помощью теории функционала плотности при нулевой температуре. Используя метод функции Грина Корринги – Кона – Ростокера рассчитаны равновесные параметры кристаллической решетки, энергия основного состояния и параметры магнитного обменного взаимодействия для структур $D0_3$, $B2$ и $A2$. Равновесные постоянные кристаллической решетки демонстрируют возрастающее поведение с увеличением содержания Al. Исследования основного состояния показывают, что структура $D0_3$ является наиболее устойчивой во всем диапазоне концентраций. Используя значения равновесных полных энергий системы, оценены температуры структурных фазовых переходов. С помощью приближения молекулярного поля в рамках модели Гейзенберга получены температуры Кюри в широком диапазоне концентраций. Температуры Кюри убывают с увеличением содержания Al. Построена теоретическая фазовая диаграмма магнитных и структурных фазовых переходов для сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$. Из фазовой диаграммы следует, что во всем рассматриваемом интервале концентраций структурные переходы из упорядоченной кубической фазы в полностью разупорядоченную через частично-упорядоченную происходят с ростом температуры. Полученная фазовая диаграмма находится в качественном согласии с экспериментальными данными.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сплав Fe-Al; фазовая диаграмма; первые принципы; температура Кюри.

Введение

Сплавы Fe-Al представляют собой привлекательный материал, демонстрирующий хорошую стойкость к окислению, абразивному износу и эрозии, высокую прочность, относительно низкую плотность и высокую магнитную проницаемость [1–3]. Благодаря своим уникальным свойствам, железо-алюминиевые сплавы являются многообещающими материалами для применения в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, функциональных материалов для магнитных приложений и др. Хорошее знание фазовой диаграммы двойной системы является основой для разработки таких материалов. Согласно экспериментальной фазовой диаграмме, в бинарных сплавах формируются структуры на основе объемно-центрированной кубической решетки с различной степенью упорядоченности в зависимости от температуры и состава: $A2$ (α -Fe), $B2$ (FeAl) и $D0_3$ (Fe_3Al) [1, 3–5]. По результатам более поздних работ к однофазным областям добавляются двухфазные области $A2 + D0_3$ и $B2 + D0_3$. В ряде статей рассматривается область сосуществования структур $A2$ и $B2$. В общем случае существует два превращения типа «порядок-беспорядок» ($B2 \leftrightarrow A2$ и $D0_3 \leftrightarrow B2$) и один магнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние [6].

Целью данной работы является исследование структурных и магнитных фазовых переходов в сплавах $Fe_{100-x}Al_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%) с помощью теории функционала плотности при нулевой температуре.

1. Детали вычислений

Для изучения структурных и магнитных фазовых переходов в системе $Fe_{100-x}Al_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%) был использован метод функций Грина Корринги – Кона – Ростокера, реализованный в программном пакете SPR-KKR [7]. В работе исследовались следующие экспериментально наблюдаемые структуры сплавов: упорядоченная $D0_3$ (группа симметрии № 225, 4 атома в элементарной ячейке), частично-упорядоченная $B2$ (группа симметрии № 221, 2 атома в элементарной ячейке), а также разупорядоченная $A2$ (группа симметрии № 229, 2 атома в элементарной ячейке). Для экспериментально наблюдаемых структур $D0_3$, $B2$ и $A2$ была проведена геометрическая оптимизация, в результате которой были получены равновесные параметры кристаллической решетки (a_0), равновесные полные энергии системы (E_0) с помощью уравнения состояния Берча – Мурнагана [8, 9]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (*General gradient approximation – GGA*) в виде функционала PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [10]. Для создания химического и структурного беспорядка использовалось приближение когерентного потенциала (*Coherent potential approximation*) [7]. Полученные равновесные параметры решетки использовались для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия и оценки температуры Кюри (T_C) в приближении молекулярного поля [11, 12]. Параметры магнитного обменного взаимодействия были рассчитаны с использованием спин-поляризованного скалярно-релятивистского гамильтониана Дирака в приближении локальной плотности (*Local density approximation – LDA*) в форме VWN (*Vosko-Wilk-Nusair*) [13]. Оценка температур структурных фазовых переходов была проведена с помощью грубого приближения $\Delta E \approx k_B T$, где $\Delta E = E_0 - E_{\min}$ (E_{\min} – энергия наиболее выгодной фазы, k_B – постоянная Больцмана). Следует отметить, что подобный способ оценки температур фазовых переходов является грубым, и для более точных расчетов необходимо выполнить расчеты свободной энергии [14], которые включают электронные, колебательные и магнитные возбуждения, дающие температуры превращения, близкие к экспериментальным.

три № 221, 2 атома в элементарной ячейке), а также разупорядоченная $A2$ (группа симметрии № 229, 2 атома в элементарной ячейке). Для экспериментально наблюдаемых структур $D0_3$, $B2$ и $A2$ была проведена геометрическая оптимизация, в результате которой были получены равновесные параметры кристаллической решетки (a_0), равновесные полные энергии системы (E_0) с помощью уравнения состояния Берча – Мурнагана [8, 9]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (*General gradient approximation – GGA*) в виде функционала PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [10]. Для создания химического и структурного беспорядка использовалось приближение когерентного потенциала (*Coherent potential approximation*) [7]. Полученные равновесные параметры решетки использовались для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия и оценки температуры Кюри (T_C) в приближении молекулярного поля [11, 12]. Параметры магнитного обменного взаимодействия были рассчитаны с использованием спин-поляризованного скалярно-релятивистского гамильтониана Дирака в приближении локальной плотности (*Local density approximation – LDA*) в форме VWN (*Vosko-Wilk-Nusair*) [13]. Оценка температур структурных фазовых переходов была проведена с помощью грубого приближения $\Delta E \approx k_B T$, где $\Delta E = E_0 - E_{\min}$ (E_{\min} – энергия наиболее выгодной фазы, k_B – постоянная Больцмана). Следует отметить, что подобный способ оценки температур фазовых переходов является грубым, и для более точных расчетов необходимо выполнить расчеты свободной энергии [14], которые включают электронные, колебательные и магнитные возбуждения, дающие температуры превращения, близкие к экспериментальным.

2. Результаты и обсуждение

В результате геометрической оптимизации кристаллической структуры для системы $Fe_{100-x}Al_x$ в зависимости от содержания Al ($15 \leq x \leq 25$ ат.%) получены значения равно-

весных параметров кристаллической решетки, а также равновесных энергий по отношению к энергии наиболее выгодной структуры для фаз $D0_3$, $B2$ и $A2$. Значения a_0 для фазы $A2$ возрастают с ростом концентрации Al. Аналогичная зависимость наблюдается и в фазе $D0_3$, однако рост значения равновесного параметра несколько меньше, чем в фазе $A2$. Для фазы $B2$ равновесные значения параметра решетки растут до 20 ат.% Al. От 20 до 24 ат.% Al происходит уменьшение значения равновесного параметра решетки, а после 24 ат.% Al вновь его рост. Отклонение от линейного поведения кривой параметра решетки фазы $B2$, по-видимому, связано с атомными перестроениями или эффектами упорядочения в области Fe_3Al . Повторный рост параметра решетки фазы $B2$ наблюдается и на эксперименте [15]. Для сплавов, закаленных при температуре 550 К, можно видеть отчетливый максимум при концентрации 22 ат.% Al, неглубокий минимум при $x = 24$ ат.% Al и последующий рост. Поведение параметра решетки в фазе $B2$ повторяет эту зависимость. В целом полученные данные

хорошо согласуются с экспериментальными. Результаты геометрической оптимизации также показывают, что во всем рассмотренном диапазоне концентраций Al наиболее выгодной является структура $D0_3$.

Полученные значения параметра решетки позволили вычислить параметры магнитного обменного взаимодействия и оценить температуры Кюри. Полученные результаты показывают, что температуры Кюри для фазы $D0_3$ медленно убывают с увеличением содержания Al, в то время как для структур $B2$ и $A2$ происходит резкое снижение значений. Сравнение полученных значений с экспериментальными данными, взятыми из работ [6, 16] показывают качественное согласие. Расхождение расчетных и экспериментальных данных, вызвано тем, что приближение молекулярного поля дает завышенные значения, по сравнению с экспериментом и вычислениями с помощью моделирования методом Монте-Карло [17–19]. В табл. 1 собраны полученные параметры для всех сплавов системы $Fe_{100-x}Al_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%).

Таблица 1
Table 1

Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å), равновесные полные энергии относительно энергии наиболее выгодной структуры ΔE (в мэВ/атом) и температура Кюри T_C (в К) системы $Fe_{100-x}Al_x$ в зависимости от содержания Al ($15 \leq x \leq 25$ ат.%), вычисленные для структур $D0_3$, $B2$ и $A2$

Equilibrium lattice parameters a_0 (in Å), equilibrium total energies relative to the energy of the most favourable structure ΔE (in meV/atom) and Curie temperature T_C (in K) of the $Fe_{100-x}Al_x$ system as function on the Al content ($15 \leq x \leq 25$ ат.%) calculated for structures $D0_3$, $B2$ and $A2$

x	$D0_3$			$B2$			$A2$		
	a_0	ΔE	T_C	a_0	ΔE	T_C	a_0	ΔE	T_C
15	5,782	0	1302	2,890	27,40	1235	2,893	38,01	1214
18	5,786	0	1268	2,891	37,77	1127	2,897	54,03	1143
20	5,789	0	1254	2,891	45,22	1050	2,900	66,10	1093
21	5,791	0	1249	2,891	49,20	1010	2,902	72,66	1068
24	5,796	0	1242	2,890	61,23	891	2,907	94,21	992
25	5,798	0	1243	2,891	65,14	851	2,909	101,46	968

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%). Данная фазовая диаграмма состоит из температур Кюри и температур структурных фазовых переходов. Температуры Кюри взяты из табл. 1, а температуры структурных фазовых переходов оценены из приближения $\Delta E \approx k_B T$, в котором значения ΔE взяты из табл. 1. Линия температур Кюри разделяет ферромагнитное и парамагнитное состояния.

Согласно экспериментальной фазовой диаграмме, области смешанных фаз наблюдаются в диапазоне концентраций между 17 и 24 ат.% (см. рис. 1, б). На данной диаграмме область смешанной фазы $A2 + D0_3$ располагается до 811 К, область $A2 + B2$ находится в интервале температур между 811–863 К, и далее область «чистой» структуры $B2$ (структура FeAl) [6]. В случае теоретической диаграммы данный диапазон относится к струк-

туре $B2$. Для достижения точности следует моделировать более сложные структуры на основе структуры $D0_3$ с различным содержанием кластеров со структурой $A2$ или $B2$. Однако в данном грубом приближении модельную структуру $B2$ можно рассматривать как «чистую» фазу $B2$, а также как смесь фаз $A2 + D0_3$ и $A2 + B2$. В целом, как показано на рис. 1, а, диапазоны концентраций существования одиночных фаз $A2$ и $D0_3$ согласуются с рис. 1, б. Теоретически построенная граница структуры $D0_3$ в интервале температур от 600 К до 800 К (см. рис. 1, а) начинается с 22 ат.% и имеет меньший угол наклона к оси абсцисс по сравнению с рис. 1, б. Полученные температуры переходов $D0_3/B2$ составляют 710 К и 756 К для содержания Al 24 и 25 ат.% соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [6], а также теоретическими фазовыми диаграммами [19, 20].

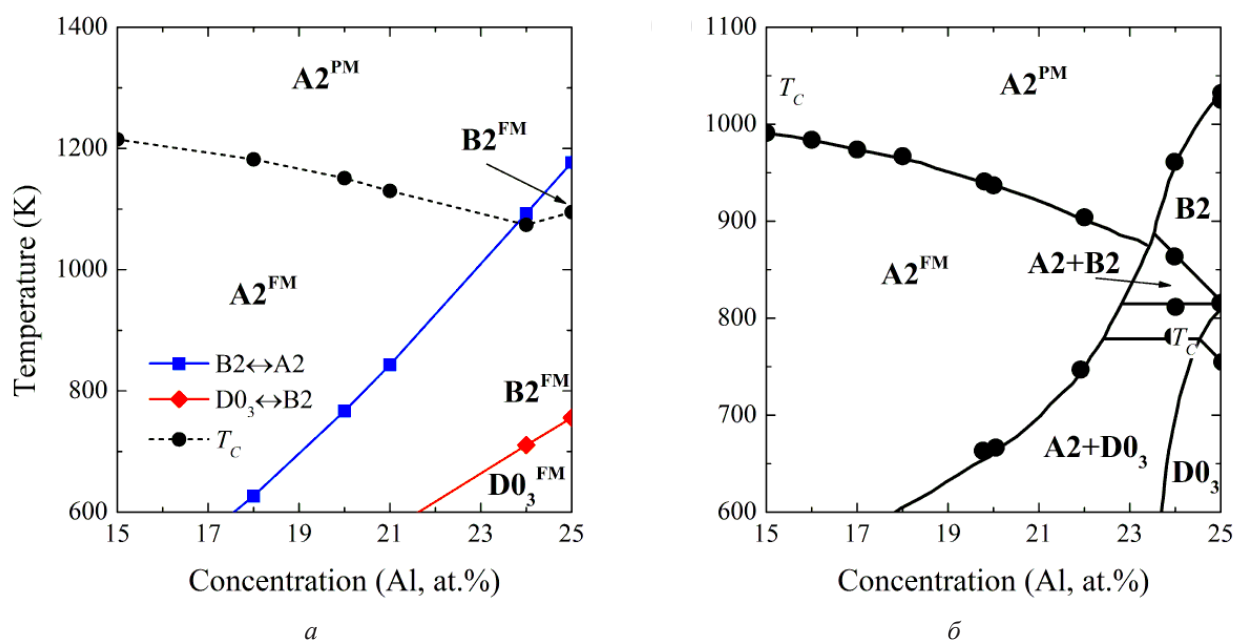


Рис. 1. Теоретически построенная (а) и экспериментальная (б) T - x фазовые диаграммы сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%). На теоретической фазовой диаграмме температуры фазового перехода $D0_3 \leftrightarrow B2$ для $x = 15$ ат.% ($T = 319,6$ К), $x = 18$ ат.% ($T = 439,6$ К) и $x = 20$ ат.% ($T = 528,6$ К), а также температура фазового перехода $B2 \leftrightarrow A2$ для $x = 15$ ат.% ($T = 441,7$ К) находятся за пределами области графика. Экспериментальная фазовая диаграмма адаптирована из [6]

Fig. 1. Theoretically constructed (a) and experimental (б) T - x phase diagrams of $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%). On the theoretical phase diagram temperatures of the $D0_3 \leftrightarrow B2$ phase transition for $x = 15$ ат.% ($T = 319.6$ К), $x = 18$ ат.% ($T = 439.6$ К), and $x = 20$ ат.% ($T = 528.6$ К) as well as temperature of the $B2 \leftrightarrow A2$ phase transition for $x = 15$ ат.% ($T = 441.7$ К) are out of plotted area. Experimental diagram is adapted from [6]

Выводы

В работе с помощью вычислений *ab initio* проведено исследование структурных и магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($15 \leq x \leq 25$ ат.%). Рассмотрены экспериментально наблюдаемые кристаллические структуры $D0_3$, $B2$ и $A2$. Проведенные теоретические исследования свойств основного состояния и структурных переходов показали, что все рассмотренные фазы устойчивы, а структура $D0_3$ энергетически выгодна на всем диапазоне концентраций Al. Было обнаружено, что равновесные параметры кристаллической решетки увеличиваются с увеличением содержания Al. Рассчитанные значения температур Кюри демонстрируют снижение значений с ростом концентраций Al. Полученные температуры структурных и магнитного фазовых переходов позволяют построить концентрационную фазовую диаграмму для сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$. На основании представленных исследований можно сделать вывод, что поведение температур фазовых переходов качественно согласуется с имеющейся экспериментальной диаграммой для сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания РФ по контракту № 075-00992-21-00.

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Russian State Assignment under contract No. 075-00992-21-00.

Список литературы

1. Microstructure and mechanical properties of Fe3Al alloys with chromium / J. R. Knibloe et al. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28, Iss. 8. P. 2040–2048. DOI: 10.1007/BF00367560.

2. Eggersmann M., Mehrer H. Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al system // Philos.

Mag. A. 2000. V. 80, Iss. 5. P. 1219–1244. DOI: 10.1080/01418610008212112.

3. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system / O. Ikeda et al. // Intermetallics. 2001. V. 9, Iss. 9. P. 755–761. DOI: 10.1016/S0966-9795(01)00058-9.

4. Leamy H. J., Gibson E. D., Kayser F. X. The elastic stiffness coefficients of iron-aluminum alloys – I. Experimental results and thermodynamic analysis // Acta Metall. Mater. 1967. V. 15, Iss. 12. 1827-1838. DOI: 10.1016/0001-6160(67)90047-8.

5. Ближний порядок в магнитомягком сплаве $\alpha\text{-FeAl}$ / Н. В. Ершов [и др.] // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, № 9. С. 1619–1631. DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46375.028.

6. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe-Al system by differential thermal analysis // Int. J. Mat. Res. 2014. V. 98, Iss. 7. P. 580–588. DOI: 10.3139/146.101512.

7. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74, No. 9. Article number 096501. DOI: 10.1088/0034-4885/74/9/096501.

8. Murnaghan F. D. The compressibility of media under extreme pressures // P. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. V. 30. P. 244–247. DOI: 10.1073/pnas.30.9.244.

9. Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior // J. Geophys. Res. 1952. V. 57, Iss. 2. P. 227–286. DOI: 10.1029/JZ057i002p00227.

10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, Iss. 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

11. Anderson P. W. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors // Solid State Phys. 1963. V. 14. P. 99–214. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60260-X.

12. First-principles investigation of chemical and structural disorder in magnetic $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$

- Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy et al. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86, Iss. 13. Article number 134418. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134418.
13. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200-1211. DOI: 10.1139/p80-159.
14. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles / P. Entel et al. // *The European Physical J. B*. 2013. V. 86, Iss. 2. Article number 65. DOI: 10.1140/EPJB/E2012-30936-9.
15. Taylor A., Jones R. M. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys // *J. Phys. Chem. Solids*. 1958. V. 6, Iss. 1. P. 16–37. DOI: 10.1016/0022-3697(58)90213-0.
16. Yelsukov E. P., Voronina E. V., Barinov V. A. Mössbauer study of magnetic properties formation in disordered Fe-Al alloys // *J. Magn. Mater.* 1992. V. 115, Iss. 2–3. P. 271–280. DOI: 10.1016/0304-8853(92)90069-Z.
17. The effect of exchange-correlation potentials on magnetic properties of Fe-(Ga, Ge, Al) alloys / M. A. Zagrebin et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. Article number 012087. DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012087.
18. Фазовые превращения в сплавах Fe_{100-x}Si_x: исследования *ab initio* / М. А. Загребин [и др.] // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62, № 5. С. 655–659. DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49224.24M.
19. Phase transitions in Fe₃Al-based alloys: *ab initio* study / M. A. Zagrebin et al. // *Phase Transit.* 2020. V. 93, Iss. 1. P. 43–53. DOI: 10.1080/01411594.2019.1695255.
20. Фазовая диаграмма сплавов Fe–Al: исследование из первых принципов / М. В. Матюнина [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. 2019. Т. 83, № 7. С. 927–929. DOI: 10.1134/S0367676519070263.