

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЕМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОЦК-СПЛАВОВ Fe–Cr

А. В. Пономарева *

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

Поступила в редакцию 4 июля 2023 г.,
после переработки 4 июля 2023 г.
Принята к публикации 19 ноября 2023 г.

В рамках теории функционала электронной плотности выполнено исследование влияния легирования Si на магнитные и упругие свойства, а также термодинамическую стабильность при $T = 0$ К ферромагнитных твердых растворов Fe–Cr в ОЦК-структуре. Выполнены расчеты параметров решетки, энтальпии смешения, упругих констант, объемных модулей, модулей Юнга и сдвига неупорядоченных бинарных Fe–Cr- и тройных Fe–Cr–Si-сплавов, содержащих 2.3 и 4.7 ат.% Si. Получены эффективные химические взаимодействия конфигурационного гамильтониана, магнитные характеристики и обменные взаимодействия гамильтониана Гейзенберга. Проведен сравнительный анализ всех полученных свойств для тройных Fe–Cr–Si-сплавов с соответствующими значениями бинарных Fe–Cr-сплавов. Обнаружено, что добавление 2.3 ат.% Si увеличивает термодинамическую стабильность Fe–Cr-сплавов, этот эффект усиливается при увеличении концентрации кремния до 4.7 ат.%. Показано, что этот результат обусловлен химическими взаимодействиями Fe–Si и Cr–Si в дополнение к магнитным взаимодействиям Fe–Cr, которые определяют стабильность разбавленных двойных сплавов. Продемонстрировано, что при добавлении кремния наблюдается увеличение упругой константы C_{44} , значения констант C_{11} , C_{12} и модулей упругости близки соответствующим значениям двойных Fe–Cr-сплавов. Анализ концентрационных зависимостей параметра пластичности G/B и карт распределения разностной зарядовой плотности позволил установить корреляции между изменением соотношения компонент атомной связи и свойствами сплавов.

DOI: 10.31857/S0044451024030118

1. ВВЕДЕНИЕ

Бинарная система Fe–Cr является основой для большого класса важных технологических материалов. Сплавы системы Fe–Cr обладают низкой скоростью набухания под действием нейтронного облучения, низким коэффициентом теплового расширения, высокой теплопроводностью и прочностью при высоких температурах, что позволяет использовать их в том числе в качестве материалов корпусов реакторов, контейнеров для топливных композиций, оболочек тепловыделяющих элементов активных зон реакторов на тепловых нейтронах [1, 2].

Изучению свойств бинарной системы Fe–Cr посвящены многочисленные исследования. В настоя-

щее время квантовомеханические расчеты с использованием теории функционала плотности позволяют получать надежные результаты термодинамических, механических, магнитных свойств материалов, прогнозировать характеристики сложных систем. Теоретические исследования сплавов на основе системы Fe–Cr позволили получить ряд важных выводов и общих закономерностей системы, например, о стабильности [3–7], взаимодействии с дефектами [8–10], магнитных [5, 7, 11, 12] и упругих свойствах [13–16].

В работах [3–7] на основе расчетов энтальпии образования неупорядоченных ОЦК-сплавов Fe–Cr в ферромагнитном состоянии была обнаружена аномальная стабильность сплавов при низких концентрациях хрома. Было показано, что при увеличении концентрации хрома энтальпия образования становится положительной, проходя через максимум вблизи эквиатомного состава. Концентрацион-

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

ная область с содержанием хрома более 20 ат.% соответствует сплавам, которые испытывают спиновальную распад при температуре около 800 К, что отрицательно сказывается на механических свойствах системы и требует поиска решения нейтрализации негативного результата. Помимо этого, поскольку интервал отрицательных значений энтальпии образования в Fe–Cr-сплавах достаточно узкий, увеличение фазовой стабильности также является актуальной задачей.

Легирование является эффективным методом улучшения параметров стали и сплавов, в том числе повышения механических характеристик и изменения границ стабильности. Например, в теоретических работах [11, 17, 18] показано, что добавление Ni, Mo, Mn уменьшает стабильность Fe–Cr-сплавов, в то же время Al оказывает стабилизирующее действие. При этом в работе [18] был сделан вывод, что при определенных концентрационных комбинациях Ni и Al в Fe–Cr–Ni–Al-сплавах прогнозируется одновременное увеличение их термодинамической стабильности и пластичности без существенного ухудшения механических свойств.

В настоящей работе изучается влияние легирования кремнием на свойства сплавов системы Fe–Cr. Кремний в сталях и сплавах на основе железа используется в качестве легирующего элемента, способного повышать трещиностойкость и коррозионную стойкость за счет формирования защитного слоя на поверхности материала. В работе [19] изучалось коррозионное поведение Fe– x Cr– y Si ($x = 5, 10$ ат.% и $y = 5, 10$ ат.%) сплавов при температуре 600°C в различных газовых смесях с одинаковым парциальным давлением кислорода. Результаты оптической и сканирующей электронной микроскопии показали, что при концентрации хрома более 5 ат.% и кремния 5–10 ат.% в атмосфере H₂–CO₂ наблюдался рост оксидных слоев, что значительно повышало коррозионную стойкость сплавов. Это согласуется с данными работы [20], в которой авторы наблюдали, что для сплава Fe₈₅Cr₁₀Si₅ высокотемпературная коррозия практически прекращается при температурах 870–1070 К. Результаты работы [21] также продемонстрировали благоприятное влияние Si на стойкость к окислению сталей с 9 ат.% Cr. Авторами работы [22] был разработан межатомный потенциал (МЕАМ) для системы Fe–Cr–Si и получены профили взаимодействия, структурные и упругие характеристики для чистых элементов, бинарных соединений и для одного состава Fe₈₆Cr₁₂Si₂ (масс.%) коммерческой стали трой-

ной системы, который применяется в качестве высокотемпературного коррозионноустойчивого материала. Показано, что предсказанные свойства с использованием разработанного потенциала хорошо согласуются с расчетами в рамках теории функционала плотности и доступными экспериментальными данными. Авторы предполагают, что разработанный потенциал может быть применен в качестве различных приложений, например, для проектирования многокомпонентных слоистых материалов на основе системы Fe–Cr–Si для работы в условиях экстремальных температур и доз облучения.

В настоящей работе исследованы термодинамические, магнитные и упругие свойства ОЦК-сплавов тройной системы Fe–Cr–Si в ферромагнитном состоянии с концентрацией хрома $x_{Cr} = 0–50$ ат.% и концентрацией кремния $x_{Si} = 2.3, 4.7$ ат.%. Получены значения параметров решетки, энтальпии смешения, упругих констант, объемных модулей, модулей Юнга и сдвига, эффективные химические парные взаимодействия, магнитные характеристики и обменные взаимодействия исследуемых систем. Построены карты разностной зарядовой плотности, которые позволили визуализировать изменение атомной связи при легировании.

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Моделирование *ab initio* свойств систем Fe–Cr и Fe–Cr–Si проводилось при температуре $T = 0$ К с помощью методов проекционно-присоединенных плоских волн (PAW) [23, 24], реализованного в пакете VASP [25–27] и точных маффин-тин-орбиталей (EMTO) в сочетании с приближением когерентного потенциала (CPA) для моделирования беспорядка замещения [28, 29]. При использовании метода PAW атомный беспорядок сплавов замещения моделировался с использованием техники специальных квазислучайных структур (SQS) [30] на 128-атомной ОЦК-суперячейке. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено по методу специальных точек Монкхорста–Пака [31] на сетке размером 4x4x4. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение с функционалом PBE [32]. Критерий сходимости электронной подсистемы выбран равным 10⁻⁴ эВ для двух последующих итераций, а петля ионной релаксации в рамках метода сопряженных градиентов останавливалась, когда силы становились порядка 10⁻³ эВ/Å. Значения параметров

решетки и объемного модуля упругости получены с помощью регрессии по уравнению состояния Бирча–Мурнагана. С использованием полученных значений равновесных параметров был рассчитан тензор упругости C_{ij} через соотношения напряжение–деформация с учетом $\pm 1\%$ и $\pm 2\%$ относительных деформаций решетки. Значения C_{11} , C_{12} и C_{44} были получены соответствующим усреднением [33] из-за понижения симметрии решетки при использовании SQS. Модули упругости были получены из констант C_{ij} с использованием усреднения для кубических кристаллов по Хиллу [34].

Для расчетов ЕМТО полная плотность заряда (FCD) [35] была представлена одноцентровым разложением волновых функций электронов по сферическим гармоникам с орбитальными моментами до $l_{max} = 8$. Расчеты проводились для базисного набора, включающего валентные *spdf*-орбитали. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по сетке $29 \times 29 \times 29$ *k*-точек, интегрирование по энергии проводилось в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, состоящего из 24 точек. Полные энергии получены с использованием приближения обобщенного градиента [32]. Эффективные парные взаимодействия определялись в ферромагнитном состоянии с помощью метода экранированных обобщенных возмущений (SGPM) [36, 37]. Константы экранирования, необходимые для расчета электростатического вклада в эффективные парные взаимодействия, были извлечены из расчетов на 1024-атомной суперячейке с использованием метода точных локальных самосогласованных функций Грина (ELSGF) [38]. Анализ зарядов Бадера [39], полученный из топологического представления распределения плотности заряда, был выполнен с использованием кода, разработанного в работе [40] для сетки $NG(X, Y, Z)F$ размером $400 \times 400 \times 400$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Термодинамические свойства и магнитные взаимодействия

Для оценки фазовой стабильности тройных сплавов Fe–Cr–Si, содержащих 2.3 и 4.7 ат.% кремния, рассмотрим влияние легирования кремнием одновременно на энтальпию смешения ΔH и парные потенциалы $V_p(X-Y)$ конфигурационного гамильтониана [41], поскольку в многокомпонентном сплаве знак ΔH не гарантирует однозначной тенденции к упорядочению или кластеризации.

Если в многокомпонентном сплаве ΔH имеет отрицательные значения одновременно со всеми положительными квазибинарными величинами $V_p(X-Y)$, то это соответствует энергетическому предпочтению наличия пар разнородных атомов X–Y на расстоянии радиуса координационной сферы p , что характеризует склонность сплава к образованию твердого раствора. Если ΔH имеет положительные значения и хотя бы одно значение $V_p(X-Y)$ отрицательно, то это является признаком наличия у сплава тенденции к фазовому расслоению [42]. Рассчитанные энтальпии смешения $\Delta H = E_{Fe_{1-x-y}Cr_xSi_y} - (1-x-y)E_{Fe} - xE_{Cr} - yE_{Si}$ исследуемых сплавов, где E_i — полные энергии соответствующих систем, представлены на рис. 1. В качестве основного состояния были использованы ОЦК-Fe в ферромагнитном состоянии, ОЦК-Cr в немагнитном состоянии, Si в структуре алмаза. Следует отметить, что для Fe–Cr–Si-сплавов на оси y при нулевой концентрации хрома расположены точки, соответствующие значениям ΔH Fe–Si-сплавов с концентрациями кремния 2.3 и 4.7 ат.%.

Помимо метода суперячейки, в котором для описания неупорядоченной структуры используется квазинеупорядоченная периодическая модель (PAW-SQS), для сплавов системы Fe–Cr–4.7Si энтальпия смешения ΔH была рассчитана с помощью подхода, основанного на формализме функции Грина, в котором беспорядок замещения описывается в приближении когерентного потенциала (ЕМТО-CPA). Проводится сравнение результатов двух методов, чтобы затем извлечь эффективные парные $V_p(X-Y)$ и обменные $J_p(X-Y)$ взаимодействия, которые напрямую можно рассчитать, используя метод ЕМТО-CPA.

Графики энтальпии смешения бинарных Fe– x Cr-сплавов для двух методов хорошо согласуются между собой (рис. 1), при этом в полной мере воспроизводят область аномальной стабильности при низкой концентрации хрома, полученную в предыдущих исследованиях с помощью методов PAW, ЕМТО, ELSGF [3–7], которые показывают интервал отрицательных значений ΔH и наличие минимума на кривой при низком содержании хрома. Концентрация хрома, отвечающая минимуму, зависит от метода и составляет от 3 до 10 ат.%. В данном расчете кривые, полученные обоими методами, имеют минимумы при $x \approx 4$ ат.% Cr, при этом при использовании метода ЕМТО-CPA значения ΔH становятся положительными при $x \approx 6$ ат.% Cr, а в методе PAW-SQS кривая ΔH лежит ниже ЕМТО-графика,

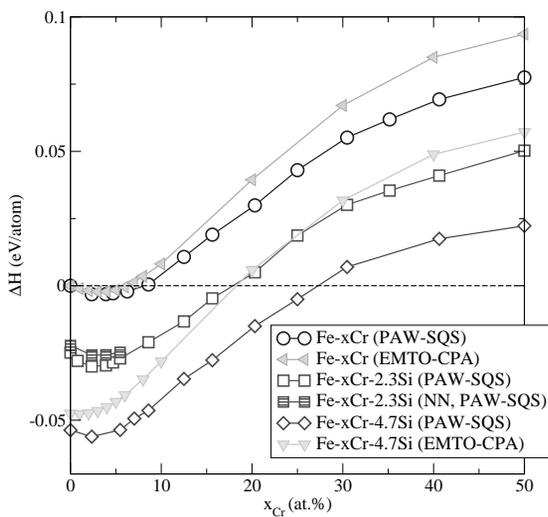


Рис. 1. (В цвете онлайн) Энтальпия смешения бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавов, рассчитанная с помощью методов PAW-SQS и EMTO-CPA

имеет более плоскую область минимальных значений и пересекает ось x примерно при 9 ат.% хрома. При увеличении концентрации хрома значения ΔH становятся положительными и растут при увеличении x , значения метода EMTO-CPA показывают более резкий рост, чем значения, полученные методом PAW-SQS. Наблюдаемое различие в результатах двух методов может являться следствием учета в методе PAW-SQS релаксации решетки и эффекта локального окружения в данной системе, наличие которого будет продемонстрировано ниже.

Добавление 2.3 ат.% кремния сдвигает точку с нулевой концентрацией хрома в область отрицательных значений до -0.028 эВ (в методе PAW-SQS). При увеличении концентрации хрома вид кривой ΔH для Fe– x Cr–2.3Si-сплавов подобен Fe–Cr-зависимости, при этом наблюдается увеличение глубины минимума и его смещение в сторону меньшей концентрации хрома, однако из-за сдвижки на нулевой концентрации хрома область отрицательных значений энтальпии смешения увеличивается с 9 до 18 ат.% Cr. Сдвиг ΔH для Fe–2.3Si-сплава в сторону отрицательных энергий качественно согласуется с результатами исследования мессбауэровского спектра на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре для Fe–Si-сплавов [43]. В работе было получено значение энергии растворения примеси Si в ОЦК Fe, равное -0.38 эВ/атом, т. е. процесс растворения примеси соответствует экзотермической реакции, что не противоречит результатам данного исследования. Увеличение концентрации кремния до

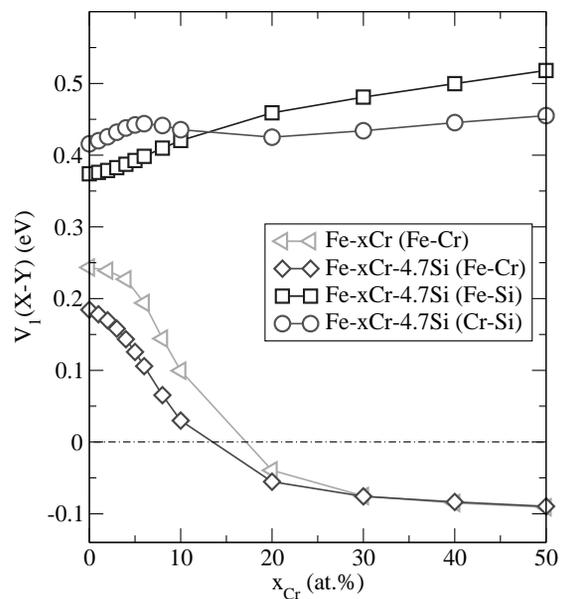


Рис. 2. (В цвете онлайн) Рассчитанные методом EMTO-CPA параметры бинарных (для Fe– x Cr) и квазибинарных (для Fe– x Cr–4.7Si) парных взаимодействий конфигурационного гамильтониана $V_1(X-Y)$ на первой КС

4.7 ат.% еще сильнее сдвигает точку $x_{\text{Cr}} = 0$ до -0.054 эВ (-0.048 эВ) в методе PAW-SQS (EMTO-CPA), при этом область положительных значений энтальпии увеличивается до 25 ат.% Cr (18 ат.%).

В работе [5] было установлено существование отталкивания между атомами Cr в бинарной Fe–Cr-системе при $x_{\text{Cr}} < 12$ ат.%, которое является сильным для ближайших соседей, существенным по крайней мере до шестой координационной сферы (КС) центрального атома и имеет магнитное происхождение. Появление атомов Cr в качестве ближайших соседей увеличивало энтальпию образования на величины до 10 мэВ/атом. Для того чтобы выяснить наличие тенденции к кластеризации примесей Si в Fe–Cr–Si-сплавах были проведены расчеты для Fe– x Cr–2.3Si-сплавов в области стабильности с концентрацией хрома 0, 2.34, 3.90, 5.47 ат.%, в которых атомы Si находятся только в 1–2 КС друг друга. Для всех концентраций хрома энергии таких сплавов были выше (примерно на 5 мэВ/атом), чем для неупорядоченного твердого раствора (рис. 1). Это согласуется с анализом значений энергии связи между двумя атомами Si в сплавах Fe–Si, проведенным в работе [43], который показал, что взаимодействие между атомами Si в исследованных материалах носит отталкивающий характер. Поэтому далее исследования проводились на SQS-ячейках с па-

раметрами ближнего порядка Уоррена–Каули [44], близкими к нулю до 4 КС, что соответствует неупорядоченному состоянию.

С помощью рис. 2 рассмотрим поведение эффективных парных кластерных взаимодействий ближайших соседей $V_1(X-Y)$ гамма-гемма гамильтониана

$$H_{conf} = -\frac{1}{2} \sum_p \sum_{X \neq Y} V_p(X-Y) \sum_{i,j \in p} \delta c_i^X \delta c_j^Y,$$

где δc_i^X — флуктуация концентрации компонента X на позиции i от его средней концентрации в сплаве. Значения $V_1(X-Y)$ в методе ЕМТО-СРА имеют квазибинарное представление, достоинством которого является его прямая связь с гамма-гемма гамильтонианами и взаимодействиями бинарных систем компонентов, входящих в состав многокомпонентной системы [41]. Значения $V_1(X-Y)$ были получены для ферромагнитных сплавов с фиксированной концентрацией кремния $x_{Si} = 4.7$ ат.% для равновесных объемов в каждой концентрационной точке. Как видно на рис. 2 и продемонстрировано в предыдущих исследованиях [7, 11, 45], разбавленные бинарные Fe–Cr-сплавы имеют положительные значения эффективных межатомных взаимодействий на первой КС, что указывает на тенденцию к образованию твердого раствора. Этот результат согласуется с отрицательными расчетными значениями энтальпии смешения Fe–Cr-сплавов. При увеличении концентрации хрома примерно до 18 ат.% парные взаимодействия меняют знак, демонстрируя появление тенденции к кластеризации в системе, что коррелирует с положительными значениями ΔH . Инверсия параметров ближнего порядка была теоретически предсказана с помощью обобщенного метода возмущений (GPM) [46] и впоследствии подтверждена измерениями диффузного рассеяния нейтронов [47] и мессбауэровским исследованием атомного ближнего порядка (ASRO) [48].

В Fe–xCr–4.7Si-сплавах Fe–Cr-взаимодействия уменьшаются относительно бинарных сплавов и уменьшается концентрация хрома (примерно с 18 до 15 ат.% Cr), при которой наблюдается изменение знака взаимодействий. Однако в тройных сплавах появляются взаимодействия Fe–Si и Cr–Si, которые имеют положительные значения и превосходят по величине взаимодействия Fe–Cr. Высокие значения $V_1(Fe-Si)$ совпадают со значениями парных потенциалов Fe–Si для сплава с 8 ат.% Si, полученных в работе [49], в которой была исследована роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах Fe–Si. При нулевой и низкой концентрациях хрома парные взаимодействия Fe–Si и Cr–Si

вносят существенный вклад в конфигурационный гамма-гемма гамильтониан [7, 45], что стабилизирует систему. Cr–Si-взаимодействия также увеличивают глубину минимума, что приводит к сдвигу в сторону больших концентраций хрома, при котором величина ΔH отрицательна. Однако при увеличении концентрации хрома роль Fe–Cr-взаимодействий возрастает, и их отрицательные значения после инверсии усиливают тенденцию к расслоению. Таким образом, в интервале концентраций хрома от 0 до 20 ат.% для сплавов, содержащих 4.7 ат.% Si, все парные взаимодействия имеют положительные значения, а энтальпия смешения — отрицательные, что показывает наличие в системе тенденции к образованию твердого раствора.

Далее проанализируем концентрационные изменения параметров решетки и магнитных моментов Fe–Cr–Si-сплавов, которые представлены на рис. 3. Зависимости параметров решетки в сплавах Fe–Cr и Fe–Cr–Si имеют нелинейный характер с положительными отклонениями от закона Вегарда с максимумом около 10 ат.%, при этом кривые параметров решетки с Si почти повторяют форму кривой, соответствующую Fe–Cr-сплавам. Относительно чистого железа добавление Si почти не меняет параметр решетки, при появлении и увеличении содержания хрома концентрационные зависимости Fe–Cr–Si-сплавов лежат ниже Fe–Cr-кривой, при этом чем выше концентрация кремния, тем параметры решетки меньше. Для Fe–Cr-сплавов отклонение значений параметров решетки от экспериментальных данных составляет около 1% (см. таблицу и работы [50, 51]), что может быть объяснено используемым приближением обобщенного градиента, которое, как известно, занижает равновесный объем магнитных 3d-металлов [52]. Но, как показано в работе [16], использование экспериментальных параметров решетки для расчета упругих свойств в Fe–Cr-сплавах не меняет их зависимостей относительно значений с расчетными параметрами решетки, приводя только к определенным сдвигам в зависимости от рассматриваемого свойства.

На всех кривых при низких концентрациях хрома резкое увеличение параметров решетки свидетельствует об относительно большом эффективном размере атома Cr в разбавленных Fe–Cr-сплавах. При увеличении содержания хрома наклон кривой меняется, что соответствует уменьшению эффективного размера атомов Cr. При этом добавление кремния уменьшает размер атома хрома на интервалах как роста, так и спада значений параметров решетки. Как показал расчет зарядов Бадера

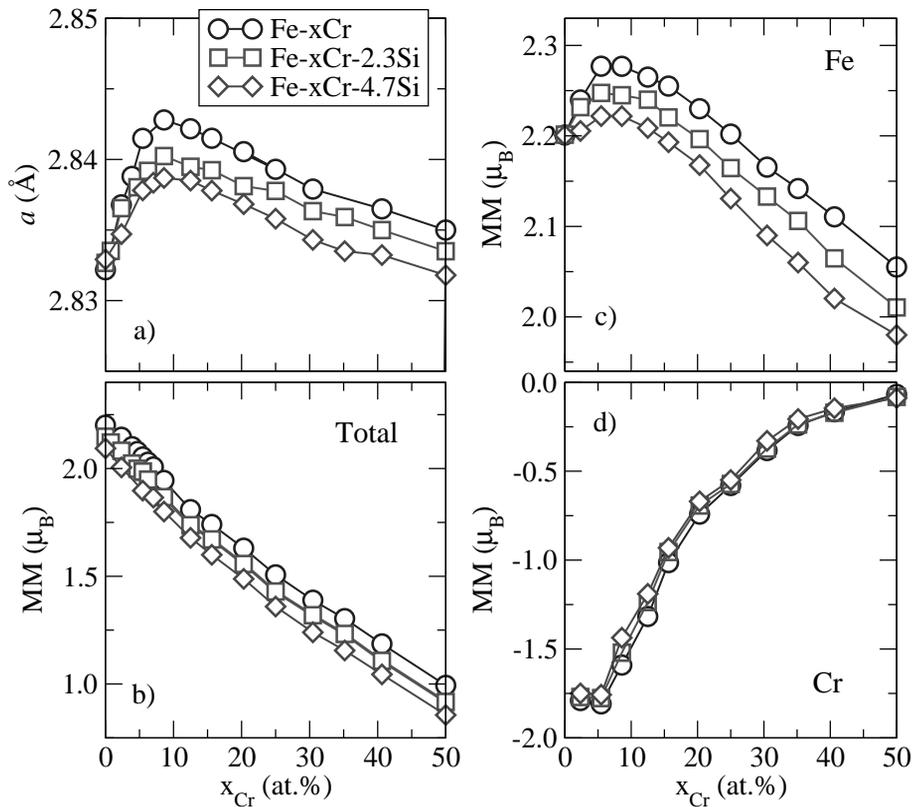


Рис. 3. (В цвете онлайн) Параметры решетки (a) и магнитные моменты (b-d) бинарных Fe-Cr и тройных Fe-Cr-Si сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

Q_B^X , это происходит из-за переноса заряда от атомов хрома главным образом на атомы кремния и в меньшей степени на атомы железа. Обнаружены также атомы железа с недостатком электронов, в окружении которых есть кремний. Так, для сплава Fe-12.5Cr-4.7Si меняются следующие величины: Q_B^{Cr} примерно от $-0.34e$ до $-0.43e$, Q_B^{Si} примерно от $+0.16e$ до $+0.26e$, Q_B^{Fe} примерно от $-0.04e$ до $+0.15e$, где e — заряд электрона. Стоит отметить, что знаки и значения Q_B^X коррелируют со значениями электроотрицательностей элементов сплава.

Рассмотрим магнитные характеристики исследуемых систем (рис. 3 и 4). Полные магнитные моменты в бинарных сплавах уменьшаются при увеличении содержания хрома. При добавлении кремния все концентрационные кривые лежат ниже, чем Fe-Cr-зависимость, но при этом разница значений составляет не более $0.1\mu_B$ в разбавленных сплавах и около $0.2\mu_B$ в сплавах с концентрацией хрома примерно 50 ат.%. Средние магнитные моменты атомов Fe и Cr также уменьшаются при увеличении концентраций хрома и кремния, однако изменение магнитных моментов железа существенно слабее. На

кривых имеются области с небольшими экстремумами для всех сплавов Fe-Cr, Fe-Cr-Si, при этом максимум более выражен для графика магнитных моментов атомов Fe, поведение которого напоминает концентрационную зависимость параметров решетки. Магнитный момент атома железа параллелен полному вектору намагниченности, отрицательный знак магнитного момента атома Cr отражает тот факт, что в ферромагнитном состоянии магнитные моменты атомов хрома антипараллельны магнитным моментам атомов железа и полному вектору намагниченности. При увеличении концентрации хрома значения магнитных моментов хрома резко уменьшаются, достигая нуля примерно при 50 ат.%.

Локальные магнитные моменты всех атомов в сплавах Fe-Cr и Fe-Cr-Si представлены на рис. 4, из которого следует, что в величинах магнитных моментов Fe и Cr присутствует разброс значений, особенно для атомов хрома. При этом значения локальных и, соответственно, средних магнитных моментов атомов Si близки к нулю для всех рассматриваемых сплавов.

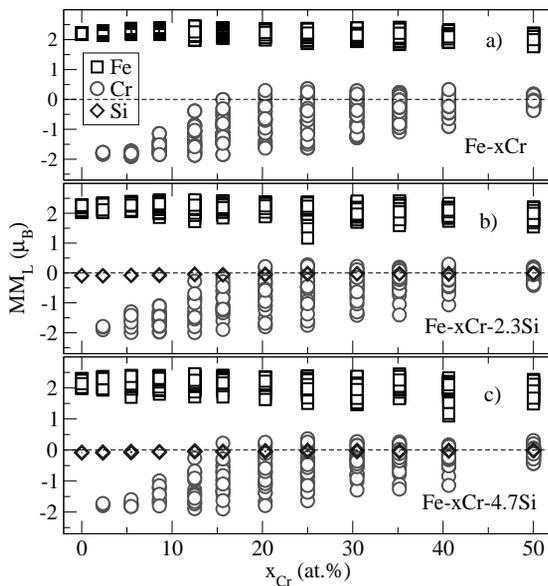


Рис. 4. (В цвете онлайн) Значения локальных магнитных моментов атомов Fe, Cr, Si в бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавах, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

Магнитные моменты атомов железа имеют разброс значений для исследуемых систем и интервалов концентраций от $1.1 \mu_B$ до $2.4 \mu_B$. Атомы Fe с минимальными магнитными моментами около $(1.1 - 1.5) \mu_B$ наблюдаются в Fe–Cr–Si-сплавах с концентрацией хрома 25–40 ат.%, (рис. 4 b, c) и имеют в 1–2 КС 2 атома кремния и 4–5 атомов хрома. Атомы Si в 1 КС железа уменьшает магнитный момент последнего примерно от $(0.1 - 0.2) \mu_B$ (1 атом Si) до $0.3 \mu_B$ (2 атома Si), атомы Cr также уменьшают магнитный момент на атомах железа, но в меньшей степени, чем кремний. Максимальные значения на атомах железа наблюдаются в ситуациях, когда 1 КС заполнена только атомами железа либо в ней присутствуют атомы хрома с высокими антиферромагнитными значениями магнитных моментов, которые, как будет показано ниже, удовлетворяют знаку обменного взаимодействия Fe–Cr. Зависимость магнитного момента атома железа от количества соседних атомов кремния согласуется с результатами экспериментальной работы [53], в которой при исследовании макроскопической и локальной атомных структур, а также магнитных характеристик кристаллических и аморфных Fe–Si-сплавов было продемонстрировано, что уменьшение числа соседних атомов Fe за счет замещения их двумя или более атомами Si приводит к существенному уменьшению локального магнитного момента железа. Также в работе [54] при измерении полей сверх-

тонкого взаимодействия в Fe_3Si со структурой DO_3 было обнаружено, что магнитный момент атома железа с восемью атомами железа в своей 1 КС имеет магнитный момент, равный $2.2 \mu_B$, в то же время атом Fe с четырьмя атомами железа и четырьмя атомами кремния в 1 КС имеет магнитный момент, равный $1.2 \mu_B$.

Магнитные моменты атомов хрома имеют разброс значений для исследуемого интервала концентраций от $-1.9 \mu_B$ до $0.3 \mu_B$. Для бинарного сплава Fe–Cr в работе [5] показано, что значения магнитного момента Cr сильно зависит от локального окружения. Это также подтверждается и данными расчетами (рис. 4 a). При низких концентрациях хрома (0–5 ат.%) магнитные моменты имеют значения примерно $(1.8 \pm 0.1) \mu_B$, при увеличении концентрации разброс увеличивается и некоторые магнитные моменты начинают уменьшаться. Это наблюдается на атомах хрома, которые являются ближайшими соседями друг друга, т. е. магнитные моменты атомов хрома, которые окружены атомами железа, остаются высокими, а те, в 1 КС которых появляются атомы хрома, начинают уменьшаться (рис. 4, концентрации хрома примерно от 15 до 30 ат.%). При увеличении концентрации хрома таких атомов, соседствующих с одноименными атомами, становится все больше и больше, и при $x_{Cr} \approx 50$ ат.% магнитные моменты на атомах хрома становятся равными нулю (рис. 4). Также нужно отметить, что величина магнитного момента хрома уменьшается, если атомы хрома есть во второй КС, даже если в первой находятся только атомы железа; это уменьшение меньше, чем при расположении в 1 КС, но также линейно зависит от числа атомов Cr.

При добавлении кремния зависимость магнитных моментов хрома от количества одноименных соседей полностью сохраняется, в дополнение появляется зависимость от наличия атомов Si. Было обнаружено, что при фиксированной концентрации магнитный момент атома хрома максимален, когда его 1 и 2 КС полностью заняты атомами железа, а также если в 1 КС есть атомы кремния при условии размещения на остальных позициях в 1–2 КС только атомов железа. Значение магнитного момента атомов Cr рядом с кремнием на некоторых позициях даже выше, чем при полном окружении атомами железа. При появлении атомов хрома магнитный момент резко уменьшается, как в случае бинарных сплавов, но при наличии атома кремния в первой КС хрома с несколькими одноименными атомами позволяет сохранить магнитный момент на уровне значений, когда в 1 КС на 1–2 атома хрома меньше.

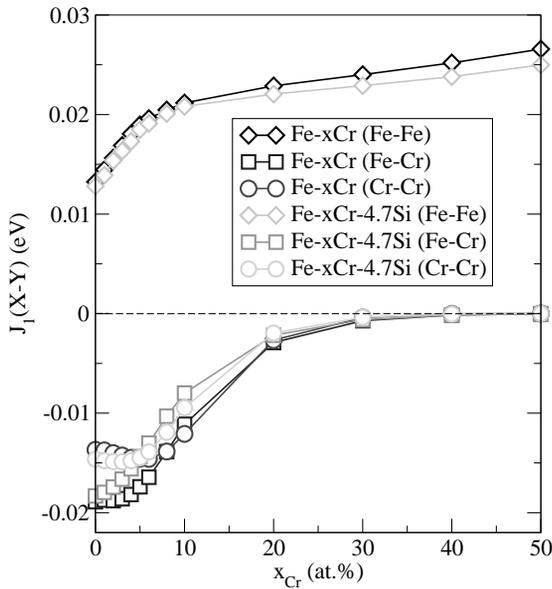


Рис. 5. (В цвете онлайн) Параметры обменного взаимодействия гамильтониана Гейзенберга $J_1(X-Y)$ на первой КС в бинарных $\text{Fe}-x\text{Cr}$ и тройных $\text{Fe}-x\text{Cr}-4.7\text{Si}$ сплавах, рассчитанные с помощью метода EMTO-CPA

Сильное изменение магнитного момента хрома при наличии одноименных соседей в сплавах на основе системы $\text{Fe}-\text{Cr}$ связано с поведением магнитных обменных взаимодействий $J_1(X-Y)$ между атомами X и Y на 1 КС гамильтониана Гейзенберга [55]

$$H_{\text{magn}} = - \sum_p \sum_{i,j \in p} J_p(X-Y) \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j,$$

где p — номер КС, \mathbf{e}_i — единичный вектор в направлении магнитного момента на узле i . Как показано в работах [5, 7, 45] и на рис. 5, в бинарных сплавах значения взаимодействий $J_1(\text{Cr}-\text{Cr})$ и $J_1(\text{Fe}-\text{Cr})$ отрицательны, $J_1(\text{Fe}-\text{Fe})$ — положительны, т.е. атомы Cr взаимодействуют антиферромагнитно друг с другом и с атомами железа, в то же время между атомами железа устанавливается ферромагнитное взаимодействие. Поэтому появление пары атомов хрома в качестве ближайших соседей вызывает магнитную фрустрацию, ведущую к постепенной потере магнитного момента на атомах хрома с увеличением x_{Cr} [5]. При добавлении кремния обменные взаимодействия принципиально не меняются: $J_1(\text{Si}-X)$ практически равны нулю, при этом $\text{Fe}-\text{Cr}$ -взаимодействия остаются доминирующими при низких концентрациях хрома, а при высоких — $J_1(\text{Fe}-\text{Fe})$. Наблюдается небольшое уменьшение $\text{Fe}-\text{Cr}$ - и $\text{Fe}-\text{Fe}$ -значений и небольшое увеличение $\text{Cr}-\text{Cr}$ -взаимодействий, слабый рост

$J_1(\text{Cr}-\text{Cr})$ относительно бинарного сплава коррелирует с небольшим увеличением магнитного момента на атоме хрома вблизи атома кремния. Поэтому при увеличении концентрации хрома возникновение фрустрированных состояний в тройных сплавах тоже ведет к постепенной деградации магнитного момента на атомах хрома, но чуть более медленной, чем в бинарной системе.

Для анализа взаимосвязи магнитных взаимодействий и фазовой стабильности стоит отметить, что в работе [45], в которой обменные взаимодействия были рассмотрены как часть конфигурационного гамильтониана, было показано, что в $\text{Fe}-\text{Cr}$ -сплавах магнитные взаимодействия $J_1(\text{Fe}-\text{Fe})$ и $J_1(\text{Cr}-\text{Cr})$ способствуют образованию твердого раствора, а $J_1(\text{Fe}-\text{Fe})$ — кластеризации в этой системе. Кроме того, при малых концентрациях хрома обменные взаимодействия $\text{Fe}-\text{Fe}$ и $\text{Cr}-\text{Cr}$ в значительной степени компенсируют друг друга, а обменные взаимодействия $\text{Fe}-\text{Cr}$ являются доминирующим вкладом в эффективные кластерные взаимодействия $V_1(X-Y)$, что определяет стабильность сплава, проявляющуюся в отрицательных значениях энтальпии смешения бинарных $\text{Fe}-\text{Cr}$ -сплавов [45] (см. рис. 1). Увеличении концентрации хрома и потеря атомами хрома магнитных моментов приводит к уменьшению магнитных и химических взаимодействий между атомами Fe и Cr , при этом $\text{Fe}-\text{Fe}$ -взаимодействие становится доминирующим, что приводит к дестабилизации сплава. Поскольку обменные взаимодействия при добавлении кремния меняются незначительно, можно сделать вывод, что на стабилизацию $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Si}$ -сплавов (относительно $\text{Fe}-\text{Cr}$ -сплавов) оказывают химические взаимодействия $V_1(\text{Fe}-\text{Si})$ и $V_1(\text{Cr}-\text{Si})$ в дополнение к магнитным взаимодействиям $\text{Fe}-\text{Cr}$, которые определяют стабильность разбавленных двойных $\text{Fe}-\text{Cr}$ -сплавов.

Особенности электронной структуры изучаемых сплавов также имеют отношение к зависимости значений магнитного момента атомов хрома от окружения. И в бинарной $\text{Fe}-\text{Cr}$ [7, 11] и в тройных $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Si}$ системах (рис. 6) при низких концентрациях хрома на плотности электронных состояний (DOS) наблюдается разное заполнение d -зоны со спином вверх атомов железа и хрома. Железо имеет практически полностью заполненную зону со спином вверх, в то время как у хрома существуют частично незаполненные антисвязывающие состояния, что может являться причиной флуктуации магнитных моментов из-за эффекта локального атомного окружения [56]. При этом в зоне DOS со спином вниз энергия Ферми находится в псевдощели и для атома Fe , и для атома

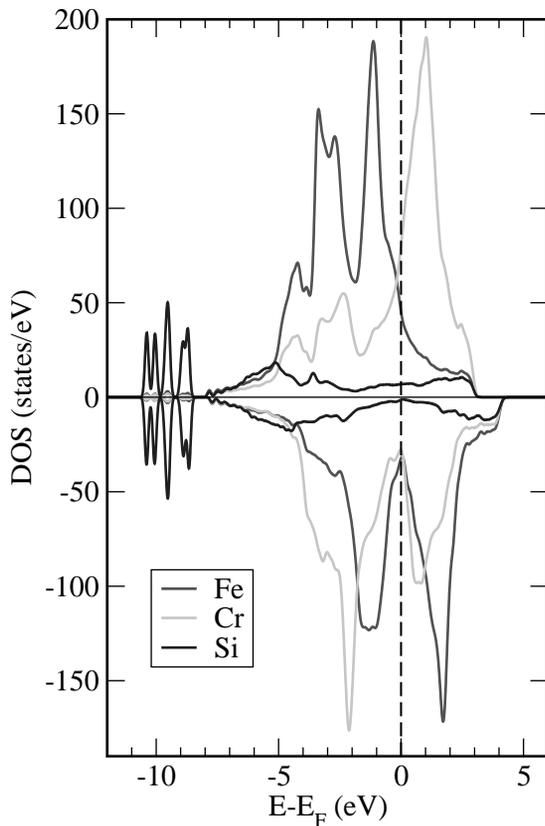


Рис. 6. (В цвете онлайн) Локальная плотность электронных состояний в ферромагнитном ОЦК-сплаве Fe-8.6Cr-4.7Si, полученная с помощью метода PAW-SQS

Cr. Как было отмечено выше, добавление кремния вызывает перенос заряда с атомов хрома и железа на атомы кремния. При легировании кремнием происходит перестройка обеих зон DOS, связанная с формированием $s-d$ (на участке от -11 до -9 эВ) и $p-d$ (от -7 до -4 эВ) гибридизации состояний Fe и Cr с состояниями Si (рис. 6). Также наблюдается отток электронов и уменьшение DOS в зоне со спином вверх (относительно общего вектора намагниченности), поскольку энергетически выгодно зафиксировать энергию Ферми в псевдощели. Это приводит к уменьшению магнитного момента на атомах железа рядом с кремнием и, наоборот, к увеличению магнитного момента на атомах хрома, расположенных в 1 КС атомов кремния.

3.2. Упругие свойства

Прочностные характеристики материала, а также его механические свойства связаны со значениями упругих констант, которые, в свою очередь,

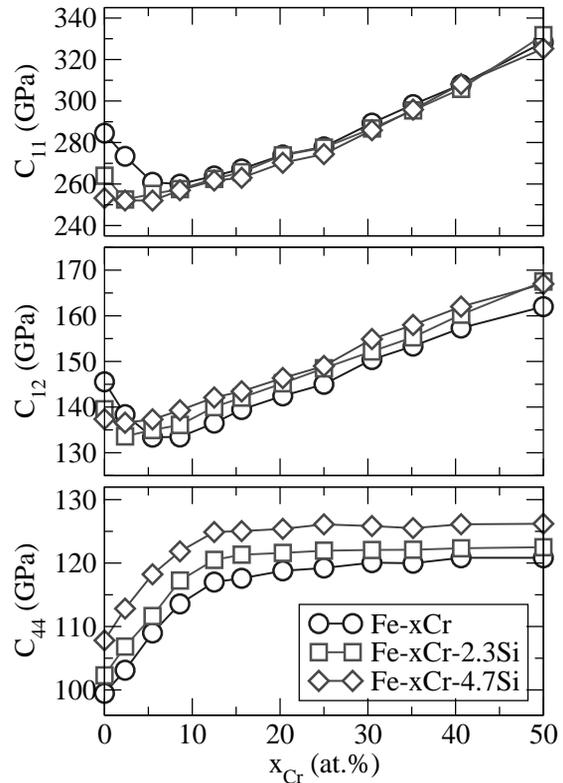


Рис. 7. (В цвете онлайн) Упругие константы C_{11} , C_{12} , C_{44} бинарных Fe-Cr и тройных Fe-Cr-Si сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

несут важную информацию о микроскопических межатомных взаимодействиях. На рис. 7 и 8 представлены упругие константы C_{ij} , поликристаллические модули, полученные методом Хилла, а также отношение модулей сдвига и объемного сжатия, G/B , для бинарных и тройных сплавов как функции концентрации хрома. Упругие свойства сплавов были исследованы с помощью метода PAW-SQS при расчетных равновесных параметрах решетки с оптимизированными положениями атомов и формы ячеек с соответствующим усреднением по осям [33] из-за понижения симметрии решетки при использовании SQS.

На рис. 7 видно, что упругие константы C_{11} и C_{12} для разбавленных бинарных и тройных сплавов имеют неглубокие минимумы около 5–7 ат.% Cr, а при $x_{Cr} > 10$ ат.% наблюдается увеличение этих констант. Для сплавов с Si глубина минимума уменьшается относительно значений для Fe-Cr-системы, при низких концентрациях хрома до 10 ат.% все значения C_{11} и C_{12} лежат немного ниже, чем зна-

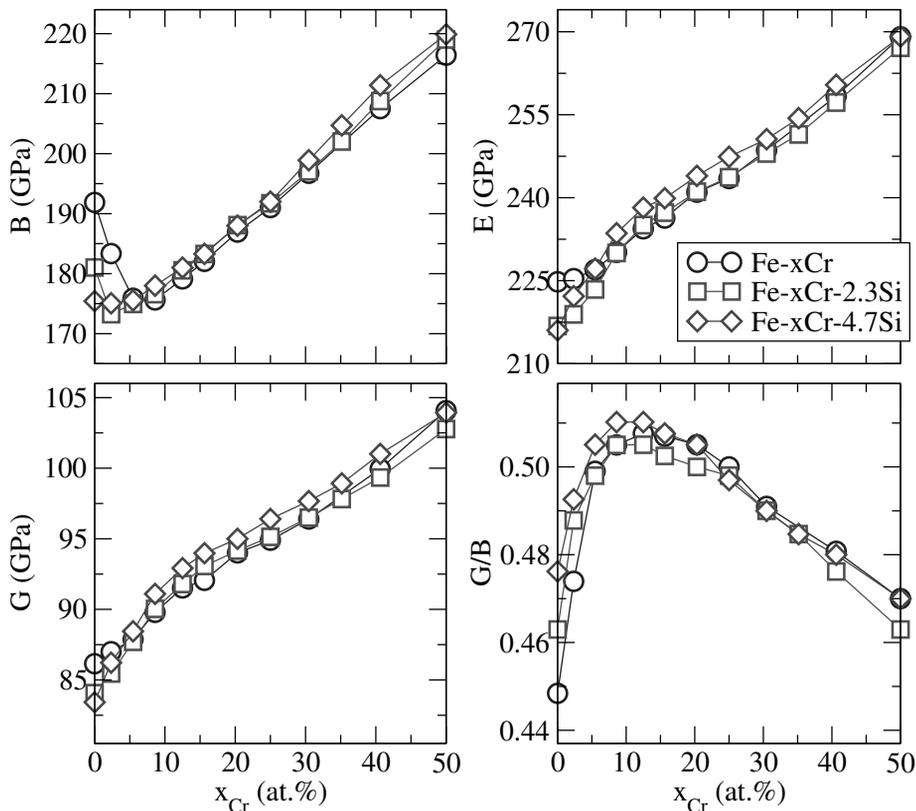


Рис. 8. (В цвете онлайн) Модуль объемного сжатия B , модуль Юнга E , модуль сдвига G и отношение G/B для бинарных Fe–Cr- и тройных Fe–Cr–Si-сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

чения для Fe–Cr-сплавов. При увеличении концентрации хрома константы растут, практически совпадают друг с другом; небольшое увеличение C_{12} для сплавов с Si наблюдается относительно Fe–Cr-сплавов. Константа C_{44} для всех сплавов увеличивается до 15 ат.% Cr, при $x_{Cr} > 15$ ат.% зависимости выходят на плато, при этом значения для сплавов с 2.3 ат.% Si лежат немного выше значений для двойных сплавов, самые высокие константы имеют сплавы Fe–xCr–4.7Si для всего исследуемого концентрационного интервала хрома.

Модули объемного сжатия в Fe–Cr-сплавах имеют немонотонную концентрационную зависимость с локальным минимумом при 10 ат.% Cr, что коррелирует с изменением параметров решетки. При добавлении Si немонотонность уменьшается, при этом при очень низких значениях x_{Cr} значения модуля объемного сжатия B ниже, чем в бинарном сплаве (несмотря на то что параметр решетки уменьшается с увеличением концентрации кремния), при увеличении концентрации хрома значения для сплавов Fe–Cr и Fe–Cr–Si практически совпадают. Зна-

чения модулей Юнга E и сдвига G в тройных сплавах очень близки к значениям в двойных сплавах с небольшим уменьшением в области разбавленных составов. Значения модулей показывают разумное согласие с экспериментальными результатами для Fe–Cr-сплавов, теоретические значения несколько выше из-за недооценки параметров решетки. При этом основные тенденции изменения свойств при увеличении концентрации хрома хорошо воспроизводятся: экспериментальный объемный модуль также имеет минимум, а $\Delta E/\Delta x_{Cr}$ и $\Delta G/\Delta x_{Cr}$ имеют положительные значения (см. работу [57] и таблицу). Стоит отметить, что все критерии стабильности кубических кристаллов, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ [58], удовлетворяются и для бинарных, и для тройных сплавов.

Проанализируем изменение отношения G/B при легировании (рис. 8). В работе [59] показано, что отношение G/B можно использовать в качестве индикатора пластического ($G/B < 0.5$) или хрупкого поведения ($G/B > 0.5$), при этом чем выше значение G/B , тем более хрупким является материал. Из

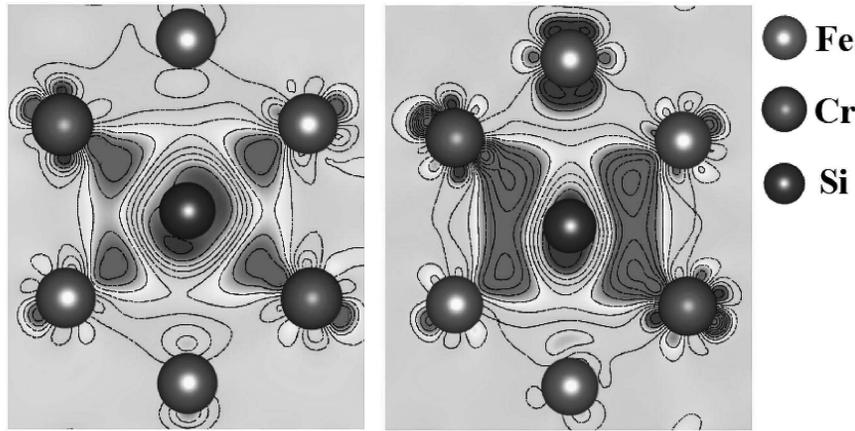


Рис. 9. (В цвете онлайн) Разностная зарядовая плотность сплавов Fe–5.4Cr–4.7Si и Fe–30.5Cr–4.7Si, рассчитанная с помощью метода PAW-SQS. Красным цветом обозначен избыток заряда, синим — недостаток

рис. 8 следует, что зависимости G/B от концентрации хрома всех сплавов имеют сильно нелинейный характер с ярко выраженным максимумом при концентрациях около 10 ат.%, т.е. при тех же концентрациях, где расположены максимуму кривых параметров решетки и магнитных моментов атомов железа. Резкий рост G/B при малых x_{Cr} свидетельствует о формировании направленных связей с высокой степенью ковалентности, что коррелирует с большими магнитными моментами на атомах Fe и Cr с локализованными валентными электронами. При увеличении x_{Cr} магнитные моменты на атомах хрома уменьшаются (см. рис. 4), что приводит к появлению делокализованных электронов, способных участвовать в атомной связи. Действительно, отношение G/B при $x_{Cr} > 10$ ат. % начинает резко уменьшаться, что свидетельствует об увеличении степени металличности связи, которая обеспечивает рост C_{ij} и модулей упругости.

При добавлении кремния зависимости C_{44} на рис. 7 идут в порядке, обратном расположению кривых параметров решетки (см. рис. 3), что и следовало ожидать. Однако объемный модуль B и константа C_{11} в Fe–Cr–Si-сплавах уменьшаются при малых x_{Cr} относительно значений в Fe–Cr-сплавах. При этом отношение G/B для тройных сплавов лежит выше, чем для бинарных. Это может свидетельствовать о дополнительной перестройке зарядовой плотности из-за присутствия кремния, которое приводит к ослаблению осевой атомной связи и усилению атомной связи, отвечающей за сдвиговые деформации.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров решетки a , модуля Юнга E , модуля сдвига G , модуля объемного сжатия B и отношения G/B для некоторых ОЦК-сплавов Fe–Cr и Fe–Cr–Si

Система, концентрации, ат.%	a , Å	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	G/B
Fe–1.98Cr [50]	2.869				
Fe–3.35Cr [50]	2.870				
Fe–5.48Cr [50]	2.871				
Fe–1.65Cr [57]		209	80.9	167.8	0.48
Fe–5.56Cr [57]		211	82.4	161.4	0.51
Fe–10.7Cr [57]		215	84.5	157.1	0.51
Fe–14Cr–3Si [60]		178	68	157	
Fe–10Cr–5Si [61]	2.869				

Чтобы убедиться в этом, был проведен расчет разностной электронной плотности для тройных сплавов Fe–5.4Cr–4.7Si и Fe–30.5Cr–4.7Si как $\Delta\rho = \Delta\rho_{Fe-Cr-Si} - \Delta\rho_{Fe-Cr} - \Delta\rho_{Si}$ (рис. 9), что позволило выделить непосредственно влияние кремния. На рис. 9 хорошо видны области с избытком электронов, формирующиеся на линиях Si–Cr- и Si–Fe-связей, что согласуется с расчетом зарядов Бадера. Максимальная локализация избытка заряда обнаруживается в направлении ближайшего соседа, что свидетельствует об усилении сдвиговой компоненты атомной связи и подтверждается увеличением упругой константы C_{44} (см. рис. 7).

При увеличении концентрации хрома делокализация электронов существенно увеличивается (вследствие уменьшения магнитного момента на атомах хрома) и можно наблюдать формирование областей с избытком заряда не только между первыми Si–Fe- и Si–Cr-соседями, но также между вторыми Fe–Cr-соседями, что усиливает осевую компоненту связи и приводит к росту константы C_{11} и модулей B , E и G .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках подхода *ab initio* с использованием методов PAW-SQS и EMTO-SPA исследовано влияние легирования Si на термодинамическую стабильность, магнитные и упругие свойства ферромагнитных твердых растворов Fe–Cr в ОЦК-структуре. Продемонстрировано, что расчеты для Fe–Cr-сплавов воспроизводят область отрицательных значений энтальпии смешения ΔH и показывают минимум на кривой при низком содержании хрома, что отражает аномальную стабильность ферромагнитных разбавленных бинарных сплавов, обнаруженную в предыдущих исследованиях [3–7]. При добавлении 2.3 ат.% кремния наблюдается увеличение глубины минимума на кривой ΔH и увеличение области отрицательных значений энтальпии смешения по сравнению с бинарной системой. При увеличении концентрации кремния до 4.7 ат.% этот эффект усиливается. При этом в интервале концентраций хрома от 0 до примерно 20 ат.% для сплавов, содержащих 4.7 ат.% Si, все парные взаимодействия $V_1(X-Y)$ имеют положительные значения, что совместно с отрицательными значениями энтальпии смешения показывает наличие в системе тенденции к образованию твердого раствора. Анализируя тенденции зависимостей энтальпии смешения ΔH , парных потенциалов $V_1(X-Y)$, обменных взаимодействий $J_1(X-Y)$ в двойных и тройных сплавах, можно сделать вывод, что добавление Si к Fe–Cr-сплавам увеличивает растворимость Cr в ферромагнитном железе, за что ответственны химические взаимодействия Fe–Si и Cr–Si в дополнение к магнитным взаимодействиям Fe–Cr, которые определяют стабильность разбавленных бинарных сплавов.

В Fe–Cr–Si-системе при низких концентрациях хрома и кремния показано наличие слабого отталкивания атомов Si, расположенных в первой и второй координационных сферах друг друга.

Обнаружено, что в тройных сплавах при увеличении содержания хрома сохраняется тенденция

постепенного уменьшения магнитных моментов на атомах хрома, обусловленная магнитными фрустрациями. При этом значения магнитных моментов атомов железа рядом с кремнием уменьшаются, а атомов хрома — увеличиваются, что связано с электронной структурой ферромагнитных ОЦК-сплавов на основе системы Fe–Cr.

Показано, что упругие константы C_{11} , C_{12} и модули объемного сжатия B для разбавленных бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавов имеют неглубокие минимумы при $x_{Cr} = 5-7$ ат.%, а при $x_{Cr} > 10$ ат.% наблюдается увеличение этих констант. На всем рассмотренном интервале концентраций значения C_{11} , C_{12} , модуля объемного сжатия B , модуля Юнга E и модуля сдвига G для тройных сплавов очень близки к соответствующим значениям для бинарных сплавов. Константы C_{44} для всех сплавов при росте концентраций увеличиваются примерно до 15 ат.% Cr, при $x_{Cr} > 15$ ат.% зависимости демонстрируют слабый рост, при этом значения C_{44} для тройных сплавов выше, чем для бинарных.

Анализ параметров пластического поведения G/B и карт разностной зарядовой плотности позволили установить взаимосвязь между упругими и магнитными свойствами сплавов и перераспределением электронной плотности при легировании. Показано, что при увеличении концентрации хрома в тройных сплавах наблюдается изменение соотношения компонент атомной связи с уменьшением доли ковалентности и увеличением степени металличности из-за делокализации электронов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. F. Tavassoli, J. Nucl. Mater. **258–263**, 85 (1998).
2. K. L. Murty and I. Charit, J. Nucl. Mater. **383**, 189 (2008).
3. P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius, J. Nucl. Mater. **321**, 84 (2003).
4. P. Olsson, I. A. Abrikosov, and J. Wallenius, Phys. Rev. B **73**, 104416 (2006).
5. T. P. C. Klaver, R. Drautz, and M. W. Finnis, Phys. Rev. B **74**, 094435 (2006).

6. M. Yu. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T. P. C. Klaver, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **75**, 014208 (2007).
7. P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, J. Odqvist, J.-O. Nilsson, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **79**, 054202 (2009).
8. J. S. Wróbel, M. R. Zemła, D. Nguyen-Manh, P. Olsson, L. Messina, C. Domain, T. Wejrzanowski, and S. L. Dudarev, *Comput. Mater. Sci.* **194**, 110435 (2021).
9. P. Olsson, C. Domain, and J. Wallenius, *Phys. Rev. B* **75**, 014110 (2007).
10. L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.-C. Marinica, and P. Olsson, *Acta Mater.* **191**, 166 (2020).
11. A. V. Ponomareva, A. V. Ruban, B. O. Mukhamedov, and I. A. Abrikosov, *Acta Mater.* **150**, 117 (2018).
12. I. K. Razumov and Yu. N. Gornostyrev, *Phys. Met. Metallogr.* **122**, 1031 (2021).
13. X. Li, X. Li, S. Schönecker, R. Li, J. Zhao, and L. Vitos, *Mater. Des.* **146**, 260 (2018).
14. H. Zhang, M. P. J. Punkkinen, B. Johansson, S. Hertzman, and L. Vitos, *Phys. Rev. B* **81**, 184105 (2010).
15. J. Xu, J. Zhao, P. Korzhavyi, and B. Johansson, *Comput. Mater. Sci.* **84**, 301 (2014).
16. V. I. Razumovskiy, A. V. Ruban, and P. A. Korzhavyi, *Phys. Rev. B* **84**, 024106 (2011).
17. J. S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, M. Yu. Lavrentiev, M. Muzyk, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **91**, 024108 (2015).
18. A. V. Ponomareva, M. P. Belov, E. A. Smirnova, K. V. Karavaev, K. Sidnov, B. O. Mukhamedov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 094406 (2020).
19. W. Li, C. Xu, K. Chen, L. Liu, H. Yang, Q. Cheng, and M. Zeng, *Coatings* **12**, 1588 (2022).
20. R. Idczak, R. Konieczny, T. Pikula, and Z. Surowiec, *Corrosion* **75**, 680 (2019).
21. A. M. Huntz, V. Bague, G. Beauplé, C. Haut, C. Sévéric, P. Lecour, X. Longaygue, and F. Ropital, *Appl. Surf. Sci.* **207**, 255 (2003).
22. S. Paul, M. Muralles, D. Schwen, M. Short, and K. Momeni, *J. Phys. Chem. C* **125**, 22863 (2021).
23. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
24. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
25. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
26. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
27. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
28. L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers*, Springer-Verlag, London (2007).
29. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156401 (2001).
30. A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
31. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
32. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
33. J. von Pezold, A. Dick, M. Friák, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **81**, 094203 (2010).
34. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
35. J. Kollar, L. Vitos, and H. L. Skriver, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg (2000).
36. A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **66**, 024201 (2002).
37. A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **70**, 125115 (2004).
38. O. E. Peil, A. V. Ruban, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **85**, 165140 (2012).
39. R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
40. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* **28**, 899 (2007).
41. A. V. Ruban and M. Dehghani, *Phys. Rev. B* **94**, 104111 (2016).
42. C. Wolverton and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **49**, 8627 (1994).
43. R. Idczak, R. Konieczny, and J. Chojcan, *Acta Phys. Pol. A* **129**, 367 (2016).
44. J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.* **21**, 24 (1950).
45. A. V. Ponomareva, A. V. Ruban, O. Yu. Vekilova, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **84**, 094422 (2011).
46. F. Ducastelle and F. Gautier, *J. Phys. F* **6**, 2039 (1976).

47. I. Mirebeau, M. Hennion, and G. Parette, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 687 (1984).
48. R. Idczak, R. Konieczny, and J. Chojcan, *Sol. St. Commun.* **159**, 22 (2013).
49. O. I. Gorbatov, Y. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov, and A. V. Ruban, *Sol. St. Phenom.* **172–174**, 618 (2011).
50. A. L. Sutton and W. Hume-Rothery, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 1295 (1955).
51. G. D. Preston, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **13**, 419 (1932).
52. M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, *Phys. Rev. B* **77**, 195445 (2008).
53. E. P. Elsukov, G. N. Konygin, V. A. Barinov, and E. V. Voronina, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7597 (1992).
54. V. Niculescu, T. Litrenta, K. Raj, T. J. Burch, and J. I. Budnick, *J. Phys. Soc. Jpn* **42**, 1538 (1977).
55. A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
56. M. Rahaman, B. Johansson, and A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **89**, 064103 (2014).
57. G. R. Speich, A. J. Schwoeble, and W. C. Leslie, *Metallurg. Trans.* **3**, 2031 (1972).
58. F. Mouhat and F.-X. Coudert, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
59. S. F. Pugh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954).
60. J. Lee, T. Kim, I. S. Hwang, R. G. Ballinger, and J.H. Kim, in *Proc. Int. Atomic Energy Agency, Division of Nuclear Power, Nuclear Power Technology Section*, Vienna, Austria, (2017), p.1.
61. R. Idczak, R. Konieczny, T. Pikula, and Z. Surowiec, *Corrosion* **75**, 680 (2019).