

Кинетика распада в разбавленных сплавах Fe–Cu. Монте-Карло моделирование с *ab-initio* концентрационно-зависимыми взаимодействиями

И. Г. Шмаков⁺, И. К. Разумов^{+*1)}, О. И. Горбатов^{*×}, Ю. Н. Горностырев^{+*}, П. А. Коржавый^{+×}

⁺Институт физики металлов им. Мигеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт квантового материаловедения, 620075 Екатеринбург, Россия

[×]Department of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

Поступила в редакцию 23 ноября 2015 г.

Предложено обобщение метода статистического моделирования (Монте-Карло) структуры сплавов, учитывающее зависимость эффективных взаимодействий (ЭВ) между атомами растворенного элемента от локальной концентрации. С использованием первопринципной параметризации модели исследован распад в ОЦК-сплаве Fe–Cu с образованием наноразмерных выделений Cu. Показано, что учет концентрационной зависимости ЭВ существенно влияет на кинетику распада, смещая его начало в область больших времен в согласии с экспериментом.

DOI: 10.7868/S0370274X16020077

Особый интерес к использованию Cu как легирующего элемента связан с разработкой сталей [1], обладающих высокой прочностью и пластичностью, что достигается благодаря формированию нано-размерных ОЦК Cu-выделений в матрице ОЦК Fe в процессе охлаждения и выдержки. В то же время избыток Cu может приводить к охрупчиванию вследствие образования частиц ГЦК Cu на длительных временах отжига. Этот процесс значительно ускоряется в реакторных сталях под облучением [2].

Значительное влияние ОЦК Cu-выделений на механические свойства стимулировало многочисленные исследования распада пересыщенных твердых растворов на основе Fe–Cu с привлечением современных экспериментальных методов и теоретических подходов различного масштабного уровня (см. обсуждение в работе [3] и ссылки в ней). Однако вопросы, касающиеся химического состава выделений [4–7] и кинетики их образования [3], по-прежнему остаются предметом дискуссий. В частности, результаты 3D атом-проб томографии [6–10] показывают, что концентрация Cu в наноразмерных выделениях значительно меньше 100%. В то же время моделирование распада в сплаве Fe–Cu в рамках стохастического подхода [11] или методом Монте-Карло (МК) с эмпирическими [12] или первопринципными [3, 13–16] параметрами Cu–Cu-взаимодействия предсказывает

образование насыщенных выделений с концентрацией Cu, близкой к 100%.

Конфигурационный вклад в энергию сплава в кластерном приближении определяется выражением [17]

$$H_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_p V_p^{(2)} \sum_{i,j \in p} \delta c_i \delta c_j + \frac{1}{3} \sum_t V_t^{(3)} \sum_{i,j,k \in t} \delta c_i \delta c_j \delta c_k + \dots \quad (1)$$

где $V_p^{(2)}$, $V_t^{(3)}$ – энергии двух- и трехчастичных эффективных взаимодействий (ЭВ) для двух- и трехузельных кластеров типа p и t , $\delta c_i = \sigma_i - c$ – флуктуация концентрации на узле i , c – средняя концентрация, σ_i – числа заполнения, принимающие значения 0 или 1, если узел i занят атомом Fe или Cu соответственно. Структура выделений и кинетика их формирования определяются величиной ЭВ $V_p^{(2)}$, $V_t^{(3)}$, ... С целью параметризации энергии сплава (1) в работах [14–16, 18] методами теории функционала электронной плотности была рассчитана энергия парного ЭВ между атомами Cu в ферромагнитном ОЦК Fe. Было показано, что Cu–Cu ЭВ является короткодействующим и соответствует притяжению. Такой характер взаимодействия делает предпочтительным образование насыщенных Cu-выделений. При этом рассчитанные ЭВ приводили к существенно заниженному значению предела растворимости Cu в ОЦК Fe.

¹⁾e-mail: rik@imp.uran.ru

Хорошо известно [19–21], что магнетизм вносит определяющий вклад в термодинамику сплавов на основе Fe и, следовательно, ЭВ должны зависеть от магнитного состояния системы. В то же время в [14–16, 17] пренебрегалось эффектами магнитного разупорядочения даже при температурах вблизи или выше точки Кюри. В работе [3] в рамках первопринципных подходов был проведен последовательный расчет ЭВ в широком интервале температур с учетом магнитных и колебательных степеней свободы. Было показано, что переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние сопровождается существенным уменьшением ЭВ и для корректного описания системы Fe–Cu необходимо принимать во внимание изменение магнитного состояния Fe с температурой.

Кроме того, в [3] было установлено, что в сплаве Fe–Cu ЭВ $V_p^{(2)}$, $V_p^{(3)}$, ... не являются постоянными, а существенно зависят от концентрации Cu. Ранее подобный эффект обсуждался в [22, 23] для системы Fe–Cr. Монте-Карло (МК) моделирование распада сплава Fe–Cu с парным ЭВ, рассчитанным первопринципными методами с учетом магнитного разупорядочения для фиксированной концентрации Cu ($C_{Cu} = 12.5\%$) [3], позволило получить температурную зависимость предела устойчивости твердого раствора ОЦК Fe–Cu. Однако скорость распада оказалась при этом на порядок выше, чем в эксперименте [24].

Последовательное описание кинетики распада в системе Fe–Cu должно учитывать зависимость ЭВ как от магнитного состояния сплава, так и от локальной концентрации растворенного элемента. Подход, включающий МК-моделирование кинетики распада, учитывающей в рамках простой модели концентрационную зависимость ЭВ, был реализован в [21] для сплава Fe–Cr. В настоящей работе мы развиваем предложенный в [21] метод и используем его для исследования распада в системе Fe–Cu. Мы показываем, что учет концентрационной зависимости ЭВ значительно смещает линию начала превращения на термокинетической (ТТТ) диаграмме в область больших времен.

При обобщении процедуры МК-моделирования распада сплава с учетом зависимости ЭВ от концентрации легирующего элемента и магнитного состояния матрицы мы ограничиваемся вкладом парных взаимодействий, используя для них аппроксимацию вида

$$V_n(T, c) = V_n^{(PM)}(c) - J_n(c, m)m^2(T, c), \quad (2)$$

которая является обобщением выражения, предложенного в [25], и согласуется с представлением парных ЭВ в случае частично разупорядоченных магнитных моментов (уравнение (3) в [3]). Здесь $V_n^{(PM)}(c)$ – зависящая от локальной концентрации с энергия парного ЭВ для n -й координационной сферы в парамагнитном состоянии, m – относительная намагниченность, $J_n(c, m)$ – параметр обменного взаимодействия, зависящий от локальной концентрации и намагниченности; последнее отражает негайзенберговский характер обменов в Fe.

В парамагнитном состоянии (которое моделировалось в приближении разориентированных магнитных моментов, DLM [26]) энергия ЭВ $V_n^{(PM)}$ для второй и третьей координационных сфер мала ($V_2^{(PM)} = -2.11$ мРy, $V_3^{(PM)} = -0.31$ мРy) и слабо зависит от концентрации [3]. Для первой координационной сферы результаты расчетов [3] могут быть аппроксимированы выражением $V_1^{(PM)}(c) = -6.91 - 0.65c$ (в мРy), которое обеспечивает правильную концентрационную зависимость энергии смешения сплава Fe–Cu в парамагнитном состоянии. Здесь и ниже мы используем концентрацию c в атомных долях.

В интересующем нас интервале температур 800–1100 К величина m изменяется в пределах от 0 до 0.7. При этом зависимость J_n от m можно пренебречь (см. рис. 5 в [3]), определяя величину $J_n(c)$ из рассчитанных зависимостей $V_n = V_n(m^2)$ при заданной концентрации c . Мы используем эмпирическую зависимость [27] намагниченности от температуры $m(T/T_C)$. При этом мы учитываем, что температура Кюри T_C понижается с ростом концентрации Cu, и аппроксимируем экспериментальную зависимость $T_C(c)$ [28] соотношением $T_C(c) = T_C^{Fe} - \alpha c$ при $c < 0.4$ и $T_C = 0$ при $c > 0.4$ (здесь T_C^{Fe} – температура Кюри Fe, $\alpha = 600$ К).

Как и в [22], мы принимаем, что ЭВ зависят от локальной концентрации Cu, которая определяется усреднением по первой и второй координационным сферам вокруг атома Cu в начальной и конечной позиции при скачке:

$$C(Cu_i) = [Z(1) + Z(2)]^{-1} \sum_{n=0}^2 \sum_{k=1}^{Z(n)} \sigma_{ik}. \quad (3)$$

Здесь $Z(n)$ – число атомов на n -й координационной сфере, $\sigma_{ik} = 1$, если позиция k в n -й координационной сфере вокруг атома Cu_i занята атомом Cu.

При моделировании распада сплава Fe–Cu, как и в предыдущей работе [3], мы использовали простую схему кинетического Монте-Карло (КМК), реализующую динамику Кавасаки [29] с прямым обменом

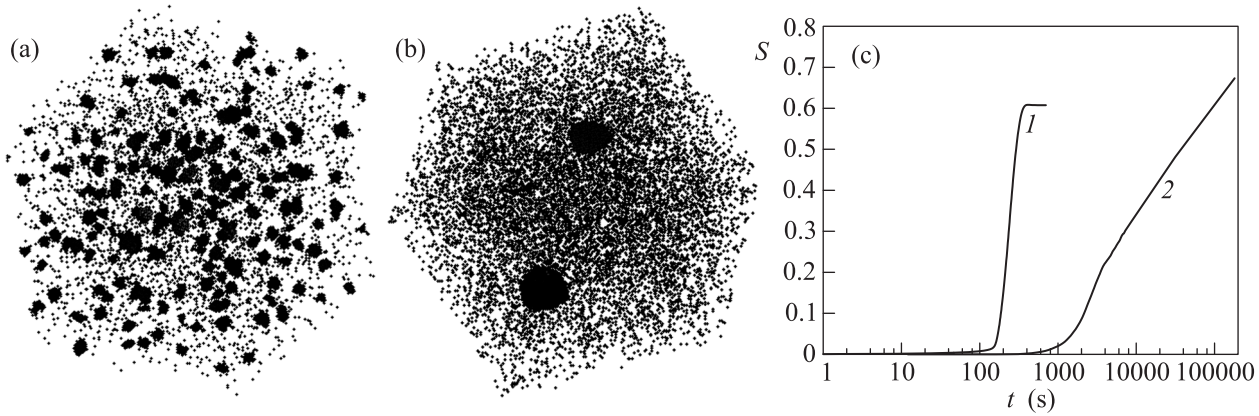


Рис. 1. Распределение атомов Cu в сплаве Fe–Cu(1.2%) для $T = 850$ К после 1700 шагов МК на атом Cu (a) и для $T = 1000$ К после 82000 шагов МК на атом Cu (b) при достижении степени распада $S = 0.2$ (c). Зависимость степени распада от времени при $T = 1000$ К (кривая 1) и 850 К (кривая 2)

атомами. При этом учитывались парные ЭВ для первых трех координационных сфер. Расчеты проводились для суперячейки размером $90 \times 90 \times 90$ ОЦК элементарных ячеек с периодическими граничными условиями. В рамках такого подхода время распада выражается числом P перестановок соседних атомов. Реальное время выдержки может быть установлено из соотношения между коэффициентом диффузии D_i меди в железе и временем τ , необходимым для успешного скачка атома Cu в соседнюю позицию:

$$D_i = d^2/\tau, \quad (4)$$

где $d = 0.248$ нм – расстояние между ближайшими узлами в решетке ОЦК Fe. Экспериментальные данные по температурной зависимости коэффициента диффузии Cu в ОЦК Fe были взяты из работ [30, 31]. Достигнутая к моменту времени $t = P\tau$ степень распада определялась подобно тому, как это делалось в [3]:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \theta \left(\frac{1}{Z} \sum_{k=1}^Z \sigma_k^{(j)} - q \right), \quad (5)$$

где N – число атомов Cu в образце, $\sigma_k^{(j)}$ – числа заполнения для ближайших соседей вокруг узла j , $Z = 8$ – координационное число для ближайших соседей в ОЦК-решетке, $\theta(x)$ – функция Хэвисайда. Согласно (5) атом Cu считается принадлежащим выделению, если локальная концентрация Cu в его окрестности не ниже q . При расчетах принималось $q = 0.8$. Увеличение q до 0.9 слабо влияло на результаты (изменение времени распада не превосходило 10%).

Изотермический распад сплава Fe–Cu моделировался методом КМК с начальными условиями, соответствующими хаотическому распределению атомов

Cu по узлам кристаллита. На рис. 1a и b представлены характерные распределения атомов Cu, возникающие в процессе распада при двух различных температурах. При пониженных температурах (большом пересыщении) сначала формируются многочисленные мелкие частицы Cu. Далее происходит медленное огрубление структуры (крупные выделения растут за счет растворения мелких). При повышенных температурах распад протекает по сценарию зарождения и роста отдельных крупных выделений. В обоих случаях концентрация Cu в выделениях на развитых стадиях распада близка к 100%. На рис. 1c показана кинетика превращения как зависимость $S(t)$ степени распада от времени. Видно, что распаду предшествует значительный инкубационный период. При повышенных температурах он обусловлен медленным развитием докритических флуктуаций концентрации [11], в то время как при пониженных температурах образованию выделений предшествует формирование мелких рыхлых кластеров Cu, не учитываемых критерием распада (5).

На рис. 2 представлена ТТТ (Time–Temperature–Transformation) диаграмма, полученная в результате КМК-моделирования сплава Fe–Cu (1.2%). Линии на диаграмме, соответствующие времени достижения заданной степени распада (определяемой выражением (5)) при фиксированной температуре, имеют характерный С-образный вид. Распределения атомов Cu на рис. 1a и b отвечают морфологии выделений, формирующихся на нисходящей и восходящей ветвях ТТТ-диаграммы соответственно.

Видно, что учет концентрационной зависимости ЭВ (2) приводит к значительной задержке (почти на два порядка) начала распада (ср. кривые 1, 1' и 2, 2') в области температур 900–1000 К, где скорость пре-

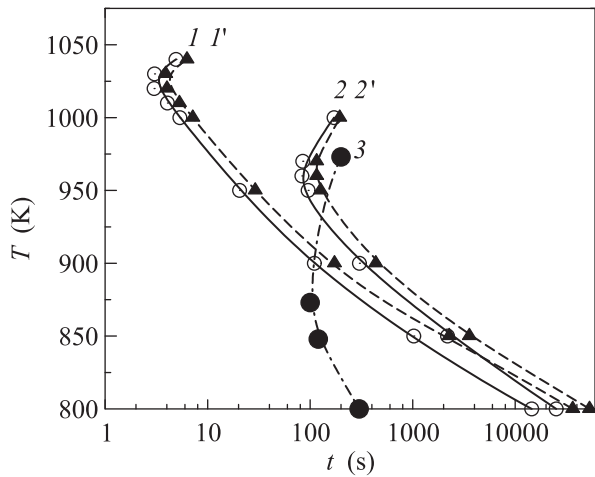


Рис. 2. Кинетическая ТТТ (Time-Temperature-Transformation) диаграмма распада разбавленного Fe-Cu сплава при КМК-моделировании. Кривые соответствуют времени достижения определенной степени распада: 0.10 (1, 2) или 0.20 (1', 2'), при заданной температуре и концентрации 1.2 at.% Cu. Кривые 1, 1' – без учета концентрационной зависимости ЭВ; 2, 2' – с учетом концентрационной зависимости ЭВ; 3 – экспериментальные данные [24] для доли превращения 10 %

вращения максимальна. При пониженных температурах концентрационная зависимость ЭВ не оказывает существенного влияния на кинетику распада. Замедление превращения (увеличение инкубационного периода) при использовании концентрационно-зависимых ЭВ $V_n(c)$ допускает простое объяснение. При формировании выделения происходит локальное повышение концентрации, что сопровождается уменьшением величины ЭВ (за счет изменения “магнитного” вклада в (2)) и, соответственно, снижением движущей силы распада. При этом изменение магнитного вклада определяется уменьшением как величины $J_n(c)$, так и локальной намагниченности $m(T, c)$ вследствие разупорядочения магнитных моментов (уменьшения T_C) с ростом концентрации Cu.

Результаты КМК-моделирования кинетики распада с учетом концентрационной зависимости ЭВ находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [24] в области температур, вблизи “клюва” ТТТ-кривых. В то же время при пониженных температурах результаты КМК предсказывают значительно более медленную кинетику, чем наблюдается в эксперименте (рис. 2).

Таким образом, представленные результаты демонстрируют, что учет концентрационной зависимости ЭВ является критически важным для корректного описания кинетики распада в сплаве. Указан-

ная зависимость проистекает от различных вкладов в энергию сплава и в рамках рассматриваемой простой модели сводится к перенормировке парных ЭВ $V_n(c)$. При этом в системе Fe-Cu магнитный вклад является доминирующим. Результаты нашего КМК-моделирования предсказывают образование выделений с концентрацией Cu, близкой к 100 %, на развитых стадиях распада. Мы полагаем, что формирование наблюдаемых экспериментально недонасыщенных выделений может быть связано с вкладом, не учитываемыми в настоящей модели (упругая энергия, влияние примесей, колебательная энтропия). Этот вопрос требует дополнительного рассмотрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 14-12-00673).

1. W. C. Leslie and E. Hornbogen, in *Physical Metallurgy*, ed. by R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam (1996).
2. G. R. Odette and G. E. Lucas, *Radiat. Eff. Defects Sol.* **144**, 189 (1998).
3. O. I. Gorbatov, I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, V. I. Razumovskiy, P. A. Korzhavyi, and A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **88**, 174113 (2013).
4. M. E. Fine, J. Z. Liu, and M. D. Asta, *Mater. Sci. Eng. A* **463**, 271 (2007).
5. A. Morley, G. Sha, S. Hiroshava, A. Cerezo, and G. D. W. Smith, *Ultramicroscopy* **109**, 535 (2009).
6. M. Schober, E. Eidenberger, H. Leitner, P. Staron, D. Reith, and R. Podloucky, *Appl. Phys. A* **99**, 697 (2010).
7. M. Schober, E. Eidenberger, P. Staron, and H. Leitner, *Microsc. Microanal.* **17**, 26 (2011).
8. D. Isheim, M. S. Gagliano, M. E. Fine, and D. N. Seidman, *Acta Mater.* **54**, 841 (2006).
9. P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, and D. Blavette, *J. Nucl. Mater.* **225**, 225 (1995).
10. H. A. Hardouin-Duparc, R. C. Dole, M. L. Jenkins, and A. Barbu, *Philos. Mag. Lett.* **71**, 325 (1995).
11. K. Yu. Khromov, F. Soisson, A. Yu. Stroev, and V. G. Vaks, *ЖЭТФ* **139**, 479 (2011).
12. F. Soisson, A. Barbu, and G. Martin, *Acta Mater.* **44**, 3789 (1996).
13. O. I. Gorbatov, Yu. N. Gornostyrev, P. A. Korzhavyi, and A. V. Ruban, *Scripta Mat.* **102**, 11 (2015).
14. E. Vincent, C. S. Becquart, and C. Domain, *J. Nucl. Mater.* **351**, 88 (2006).
15. F. Soisson and C.-C. Fu, *Phys. Rev. B* **76**, 214102 (2007).
16. C. Domain and C. S. Becquart, *Phys. Rev. B* **65**, 024103 (2001).

17. J. M. Sanchez and J. D. Becker, in *Foundations and Applications of Cluster Variation Method and Path Probability Method*, ed. by T. Morita, M. Suzuki, K. Wada, and M. Kaburagi, Progr. Theor. Phys. Suppl. **115**, 131 (1994).
18. P. Olsson, T. P. C. Klaver, and C. Domain, Phys. Rev. B **81**, 054102 (2010).
19. C. Zener, Trans. AIME **203**, 619 (1955).
20. L. Kaufman, E. V. Clougherty, and R. J. Weiss, Acta Metall. **11**, 323 (1963).
21. I. K. Razumov, D. V. Boukhvalov, M. V. Petrik, V. N. Urtsev, A. V. Shmakov, M. I. Katsnelson, and Yu. N. Gornostyrev, Phys. Rev. B **90**, 094101 (2014).
22. M. Levesque, E. Martinez, C.-C. Fu, M. Nastar, and F. Soisson, Phys. Rev. B **84**, 184205 (2011).
23. A. V. Ruban, P. A. Korzhavii, and B. Johansson, Phys. Rev. B **77**, 94436 (2008).
24. M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. De Monestrol, P. Pareige, and G. Covarel, Philos. Mag. **85**, 2197 (2005).
25. A. G. Khachaturyan, *The Theory of Structural Transformations in Solids*, Wiley & Sons, N.Y. (1983).
26. B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. B. Staunton, G. M. Stocks, and H. Winter, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1337 (1985).
27. M. D. Kuz'min, Phys. Rev. Lett. **94**, 107204 (2005).
28. K. Sumiyama, T. Yoshitake, and Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **53**, 3160 (1984).
29. K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and M. S. Green, Academic, N.Y. (1972), v. 2, p. 443.
30. B. Jönsson, Z. Metallkd. **83**, 349 (1992).
31. Y. Liu, L. Zhang, Y. Du, and D. Liang, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. **33**, 732 (2009).