

Роль магнетизма в распаде сплава α -Fe-Cu

И. К. Разумов¹⁾

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 6 февраля 2018 г.

Проведен анализ недавних исследований роли магнетизма в распаде сплава α -Fe-Cu из первых принципов. Показано, что эффективные парные потенциалы межатомных взаимодействий, полученные ранее в рамках PDLМ-модели, дают сильно завышенную оценку магнитного вклада. Предложена простая модель с параметризацией из первых принципов, позволяющая рассчитать предел растворимости ОЦК и ГЦК выделений меди в α -Fe в хорошем качественном согласии с экспериментом.

DOI: 10.7868/S0370274X18060085

При охлаждении из высокотемпературного состояния в сплаве Fe-Cu (с малым содержанием меди, $c \sim 0.01$) сначала происходит структурное превращение γ - α , затем кластеризация атомов Cu в ОЦК-решетке, и наконец при достижении размера выделений порядка ~ 10 нм их решетка перестраивается в ГЦК [1]. На этапе формирования нановыделений ОЦК-Cu повышаются прочность и пластичность стали, что нашло практическое применение [2]. Отсутствие адекватной количественной теории, описывающей растворимость меди в железе, стимулировало развитие моделей с *ab initio* параметризацией [3, 4]. В работе [4] были предложены эффективные парные потенциалы Cu-Cu взаимодействия на основе PDLМ-модели [5], проведено Монте-Карло моделирование распада с этими потенциалами и получено согласие вычисленного предела растворимости с экспериментальными данными [1, 6, 7]. Развитая методика использовалась затем для других систем [8]. Однако наши последующие исследования выявили ряд существенных недостатков в этом подходе.

Во-первых, из Монте-Карло моделирования в работе [4] был вычислен не предел растворимости, а предел устойчивости однородного состояния (аналог спинодали). Правильная процедура расчета предела растворимости предполагает определение остаточной концентрации Cu (в атомных долях) в твердом растворе α -Fe при достижении равновесия с крупным выделением Cu. В работе [9] было показано, что предел растворимости (бинодали) и предел устойчивости однородного состояния (аналог спинодали) при Монте-Карло моделировании не совпадают. В данном случае они различаются на 1–2 порядка (см.

рис. 1, кривые 1 и 2), так что согласие с экспериментом отсутствует.

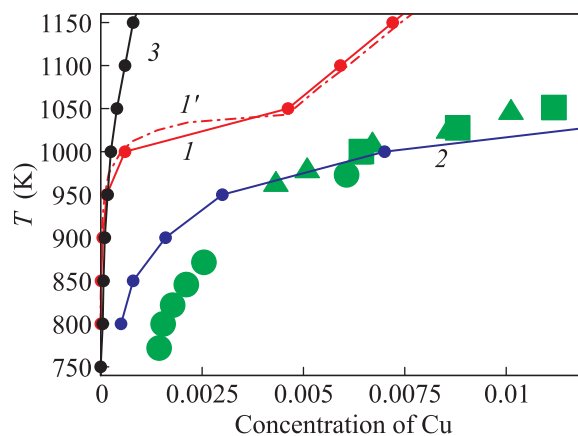


Рис. 1. (Цветной онлайн) Результаты расчета предела растворимости Cu (кривая 1) и предела устойчивости однородного состояния (кривая 2) в ОЦК-решетке методом Монте-Карло с эффективным потенциалом, предложенным в [4], вычисленным при $c = 0.01$. Кривая 3 – предел растворимости Cu в ОЦК-решетке с учетом концентрационной зависимости потенциала, предложенного в [4]. Кривая 1' – теоретическая оценка предела растворимости в рамках модели регулярного твердого раствора при соответствующем потенциале. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для предела растворимости ГЦК меди в α Fe [1, 6, 7]

Во-вторых, из Монте-Карло моделирования вычисляется растворимость меди в сплаве с ОЦК-решеткой, в то время как экспериментальные данные [1, 6, 7] относятся к бинодали, полученной для ГЦК выделений меди в ОЦК матрице. С учетом известной разницы энергий ОЦК и ГЦК меди ($\phi \approx 3.3$ мРy) [10], возникает поправочный множитель

¹⁾e-mail: rik@imp.uran.ru

$\sim \exp[-\phi/kT]$ (см. пояснения по тексту ниже), который дополнительно понижает растворимость меди в рассматриваемом температурном интервале примерно в 1.5 раза.

В-третьих, модель [4] внутренне противоречива, поскольку предложенные эффективные парные потенциалы V_p не согласуются с ЕМТО-СРА (exact muffin-tin orbitals, coherent potential approximation) расчетом потенциала смещения W_{mix} . Действительно, согласно определению данному в работе [4], $W_{\text{mix}} = 1/2 \sum_p z_p V_p$, где z_p – координационное число, V_p – эффективный потенциал Cu-Cu взаимодействия на p -ой координационной сфере. В пределе малых концентраций меди ЕМТО-СРА расчет приводит к значениям потенциала смещения в пара- и ферромагнитном состояниях $W_{\text{mix}}^{\text{PM}} = 32 \text{ мРу}$, $W_{\text{mix}}^{\text{FM}} = 50 \text{ мРу}$ соответственно (см. Fig. 1 в работе [4]). Однако из предложенных потенциалов V_p в аналогичном пределе вычисляется $V_{\text{mix}}^{\text{PM}} = 36 \text{ мРу}$, $W_{\text{mix}}^{\text{FM}} = 86 \text{ мРу}$ (см. Fig. 4 в работе [4]). Учитывая что разность $W_{\text{mix}}^{\text{FM}} - W_{\text{mix}}^{\text{PM}}$ характеризует магнитный вклад в потенциал смещения, отсюда следует что эффективные потенциалы V_p , полученные в рамках модели [5], завышают этот вклад в 3 раза по сравнению с ЕМТО-СРА расчетом.

В-четвертых, хотя потенциалы V_p и величина W_{mix} определены в [4] с учетом концентрационной зависимости, Монте-Карло моделирование проводилось с потенциалами, не зависящими от концентрации меди. Это фактически означает, что магнитные свойства материала считались одинаковыми в матрице α -Fe и в объеме немагнитных выделений Cu. Учитывая, что заявленной целью работы было выяснение роли магнетизма в распаде, указанное приближение недопустимо.

Вышесказанное позволяет заключить, что предел растворимости Cu в α -Fe в работе [4] не вычислялся, а совпадение предела устойчивости однородного состояния (аналог спинодали) с экспериментально известным пределом растворимости оказалось случайным.

В работе [11] была апробирована программа Монте-Карло моделирования распада с учетом концентрационной зависимости потенциалов V_p , однако предел растворимости не рассматривался. Между тем, расчет показывает, что учет концентрационной зависимости потенциала лишь удаляет вычисляемый этим способом предел растворимости от экспериментальных значений (см. рис. 1, кривая 3).

Ниже предлагается простейшая модель, позволяющая определить эффективный парный потенциал,

пригодный для Монте-Карло моделирования, и рассчитать предел растворимости в качественном согласии с экспериментом.

Плотность внутренней энергии сплава запишем с магнитным вкладом в гейзенберговском виде:

$$g(c) = \nu_{\text{PM}}(c)c^2 - J(c)Q_1(T, c)(1 - c)^2, \quad (1)$$

где c – локальная концентрация меди, $\nu_{\text{PM}}(c)$ – энергия смещения меди в РМ-состоянии, $Q_1 = Q(|r_i - r_j|) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ – коррелятор ближайших спинов, $J(c) = M^2 z_1 J_1 / \Omega$ – обменная энергия (M – магнитный момент, J_1 – обменный интеграл, z_1 – координационное число, Ω – объем приходящийся на атом). Множитель $(1 - c)^2$ показывает, что магнитный вклад в энергию дают только атомы железа.

Эффективную энергию смещения ν_{eff} определим из разложения (1) по степеням c :

$$\begin{aligned} \nu_{\text{PM}}(c)c^2 - J(c)Q_1(c)(1 - c)^2 &= \\ &= K_0 + K_1 c + \nu_{\text{eff}}(c)c^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $K_0 = -J_0 Q_1^0$, $K_1 = (2J_0 - J_1)Q_1^0 - J_0 \frac{dQ_1}{dc} \Big|_0$, $Q_1^0 = Q_1(c = 0)$, а зависимость $J(c)$ принята в виде $J(c) = J_0 + J_1 c + J_2 c^2 + J_3 c^3$.

В работе [4] вычислена энергия $E_{\text{mix}}(c) = g(c) - (1 - c)E_{\text{Fe}} - cE_{\text{Cu}}$ в РМ- и FM-состояниях, где E_{Fe} , E_{Cu} – энергии чистых ОЦК Fe и Cu, т.е. $E_{\text{Fe}} = g(c = 0) = -J_0 Q_1^0$, $E_{\text{Cu}} = g(c = 1) = \nu_{\text{PM}}(1)$. Учитывая $Q_1^{\text{PM}} = 0$, $Q_1^{\text{FM}} = 1$, и вводя потенциал смещения $W_{\text{mix}}(c) = E_{\text{mix}}(c)/[c(1 - c)]$, получаем из (1):

$$J(c) = \frac{J(0) - (W_{\text{mix}}^{\text{FM}}(c) - W_{\text{mix}}^{\text{PM}}(c))c}{(1 - c)}. \quad (3)$$

Энергия $\nu_{\text{PM}}(c)$ в (1) также оценивается из ab initio данных для $E_{\text{mix}}^{\text{PM}}(c)$. Учитывая $Q_1^{\text{PM}} = 0$ и подставляя (1) в определение $E_{\text{mix}}(c)$, получаем

$$\begin{aligned} W_{\text{mix}}^{\text{PM}}(c) &= E_{\text{mix}}^{\text{PM}}(c)/[c(1 - c)] = \\ &= [-\nu_{\text{PM}}(1) + \nu_{\text{PM}}(c)]/(1 - c). \end{aligned} \quad (4)$$

Параметризуя формулы (3), (4) на основе ЕМТО-СРА расчета [4], получаем: $J_0 = 15.2$, $J_1 = 12.7462$, $J_2 = -1.6047$, $J_3 = 20.068$, $\nu_{\text{PM}}(c) \approx 28.8 \text{ (мРу)}$.

Спиновый коррелятор определим в качественном согласии с теорией Огучи [12]. Для этого при $T < T^*$ (где $T^* = \beta T_C$, $\beta = 0.98$, $T_C(c) = T_C(0)(1 - c)J(c)/J(0)$ – локальная температура Кюри, $T_C(0) = 1043 \text{ К}$) используем эмпирическую зависимость для намагниченности $m(T/T_C)$ [13], подставляя туда рассчитанную $T_C(c)$, а при $T > T^*$ постулируем “хвост” ближнего порядка с асимптотикой

$1/T$. Возникший перелом коррелятора сгладим посредством скользящего среднего ($\Delta T = 150$ К).

$$Q_1(T) = \begin{cases} m^2(T), & \text{если } T < T^*, \\ m^2(T^*)\frac{T^*}{T}, & \text{если } T > T^*, \end{cases}$$

$$\tilde{Q}_1(T) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T-\Delta T/2}^{T+\Delta T/2} Q_1(T') dT'. \quad (5)$$

Построенный коррелятор имеет качественно разумный вид (рис. 2) и достаточен для целей данной работы. Более подробное обсуждение коррелятора будет дано в последующих работах.

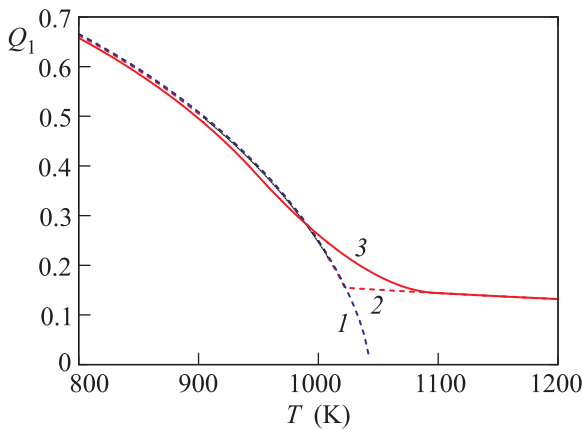


Рис. 2. (Цветной онлайн) Корреляционная функция ближайших спинов при $c = 0$, рассчитанная по эмпирической формуле [13] (кривая 1), с учетом ближнего магнитного порядка по формуле (5) до сглаживания (кривая 2) и после сглаживания (кривая 3)

Эффективный парный потенциал Cu-Cu взаимодействия определим исходя из формулы $\nu_{\text{eff}}(c) = \left(\sum_p z_p V_p^{\text{eff}}(c) \right) / 2$ в приближении взаимодействия ближайших соседей. Тогда с учетом $z_1 = 8$ (в ОЦК-решетке), имеем $V_1^{\text{eff}}(c) = \nu_{\text{eff}}(c)/4$.

Для теоретической оценки предела растворимости будем использовать выражение для плотности свободной энергии

$$f(c) = g(c) - TS, \quad (6)$$

где энтропия S определена в рамках модели регулярного твердого раствора [14]:

$$S = -k[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (7)$$

Согласно общему правилу, при теоретической оценке предел растворимости определяется “правилем общей касательной” к минимумам свободной энергии

[14]. Заметим, отсюда следует, что коэффициенты J_2, J_3 , определяющие поведение $J(c)$ при больших концентрациях, не влияют на предел растворимости меди в железе.

Для Монте-Карло моделирования использовалась программа, ранее апробированная в [11]. При учете концентрационной зависимости потенциала было проведено уточнение используемой процедуры. Концентрация рассчитывалась усреднением чисел заполнения по первой координационной сфере вокруг атомов каждой взаимодействующей пары Cu-Cu, соседствующей с узлами начальной и конечной позиции при скачке. Ранее в [11] использовалась менее точная процедура, где учитывалась концентрация только вокруг пары участвующей в скачке, а связанные с этим скачком изменения концентрации на соседних узлах не были учтены. Расчеты проводились для суперъячейки размером $90 \times 90 \times 90$ элементарных ОЦК-ячеек. Предел растворимости вычислялся по концентрации Cu в твердом растворе α -Fe при достижении равновесия с крупным выделением Cu.

На рис. 3 представлен результат расчета предела растворимости методом Монте-Карло (кривая 1), де-

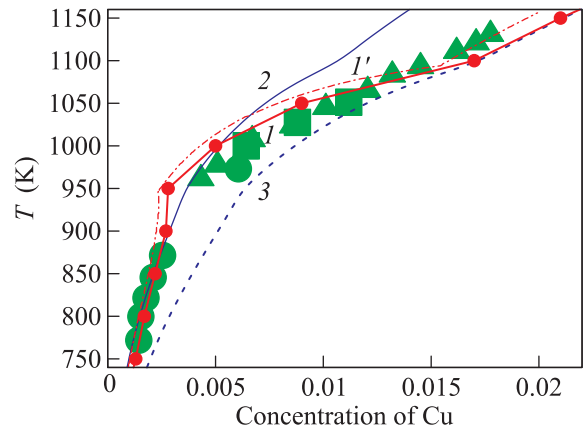


Рис. 3. (Цветной онлайн) Результаты расчета предела растворимости Cu в ОЦК-решетке методом Монте-Карло в рамках предложенной модели при $J_0 = 15.2$ мРу (кривая 1) и его теоретическая оценка (кривая 1'); теоретическая оценка предела растворимости для ГЦК (кривая 2) и ОЦК (кривая 3) меди при $J_0 = 13.2$ мРу. Кружки, треугольники и квадраты – экспериментальные данные для предела растворимости ГЦК меди в α Fe [1, 6, 7]

монстрирующий качественное согласие с известными экспериментальными данными. Кривая 1' соответствует теоретическому расчету бинадали с предложенным потенциалом и демонстрирует хорошее согласие с результатами Монте-Карло моделирования.

Таким образом для расчета предела растворимости можно успешно использовать теоретическую оценку. Недостатком этого расчета является тот факт, что разница энергий ОЦК и ГЦК выделений меди здесь по-прежнему не была учтена, как и ранее в [4, 15], что должно приводить к смещению предела растворимости влево. Действительно, расчетные данные (см. рис. 3, кривые 1, 1') относятся к выделениям ОЦК Cu, в то время как эксперименты соответствуют равновесию твердого раствора меди в α -Fe с выделениями ГЦК Cu. Разница энергий ОЦК и ГЦК Cu составляет ~ 3.3 мРу [10], и вероятно, компенсируется другими неучтенными вкладами, либо неточностью ЕМТО-СРА расчета обменной энергии $J(c)$. Из работы [3] следует, что такая компенсация может быть обеспечена вкладом вибрационной энтропии (который здесь не учитывался), однако согласно [4] этот вклад зануляется вблизи 1000 К. Смещению предела растворимости вправо может также способствовать переоценка обменной энергии в чистом железе. В представленном расчете (см. рис. 3, кривые 1, 1') использовано значение $J_0 = 15.2$ мРу, полученное из ЕМТО-СРА расчета [4]. Ранее в теории фазовых превращений в углеродистой стали мы успешно использовали $J_0 = 14$ мРу [16], а согласно недавнему расчету методом МСЕ (magnetic cluster expansion) было получено $J_0 = 13.2$ мРу [17].

Кривые 2 и 3 на рис. 3 соответствуют теоретической оценке предела растворимости ГЦК и ОЦК Cu в предположении $J_0 = 13.2$ мРу (остальные параметры оставлены без изменений). Для оценки растворимости ГЦК Cu в формулу (6) в области больших концентраций меди вводится дополнительный вклад ϕ :

$$f_{\text{Fe_in_fccCu}}(c) = -\phi + g(c) - TS, \quad (8)$$

где разность энергий ОЦК и ГЦК меди $\phi \approx 3.3$ мРу, согласно [10]. Тогда “правило общей касательной” к минимумам свободной энергии (в предположении что растворимость меди в железе достаточно мала) позволяет связать пределы растворимости в ОЦК и ГЦК Cu посредством поправочного множителя $\exp[-\phi/kT]$, и оценить растворимость для ГЦК Cu, если известна оценка для ОЦК Cu. Можно видеть, что полученная кривая 2 демонстрирует качественное согласие с экспериментом, которое ухудшается с ростом температуры, особенно при $T > T_C$. Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что отклонение от эксперимента обусловлено неучтенным вкладом энтропийной природы.

Таким образом, эффективные парные потенциалы Cu-Cu взаимодействия, предложенные в [4], да-

ют неправильную оценку роли магнетизма в распаде сплава Fe-Cu. Взамен предложена простая модель, параметризованная на основе ЕМТО-СРА расчета потенциала смешения в пара- и ферромагнитном состоянии [4], демонстрирующая качественное согласие с экспериментальными данными для предела растворимости.

Автор сердечно признателен профессору Ю.Н. Горностыреву за полезные обсуждения. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Магнит” N АААА-А18-118020290129-5.

1. M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. De Monestrol, P. Pareige, and G. Covarel, *Philos. Mag.* **85**, 2197 (2005).
2. W. C. Leslie and E. Hornbogen, in *Physical Metallurgy*, ed. by R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam (1996).
3. D. Reith, M. Stöhr, R. Podlousky, T. C. Kerscher, and S. Müller, *Phys. Rev. B* **86**, 020201 (2012).
4. O. I. Gorbатов, I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, V. I. Razumovskiy, P. A. Korzhavyi, and A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **88**, 174113 (2013).
5. A. V. Ruban, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **77**, 094436 (2008).
6. G. Salje and M. Feller-Knipmeier, *J. Appl. Phys.* **48**, 1833 (1977).
7. G. R. Speich, J. A. Gula, and R. M. Fisher, in *Electron Microprobe*, ed. by T. D. McKinley, K. J. Heinrich, and D. B. Witty, Wiley, N.Y. (1966), p. 525.
8. O. I. Gorbатов, A. H. Dalendar, Yu. N. Gornostyrev, A. V. Ruban, and P. A. Korzhavyi, *J. Nuclear Materials* **475**, 140 (2016).
9. И. К. Разумов, *ФТТ* **59**, 627 (2017).
10. В. Н. Урцев, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, К. Ю. Окишев, *ФММ* **110**, 364 (2010).
11. I. G. Shmakov, I. K. Razumov, O. I. Gorbатов, Yu. N. Gornostyrev, and P. A. Korzhavyi, *JETP Lett.* **103**, 119 (2016).
12. Дж. Смарг, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, М. (1968).
13. M. D. Kuz'min, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107204 (2005).
14. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, М. (1978).
15. F. Soisson and C.-C. Fu, *Phys. Rev. B* **76**, 214102 (2007).
16. 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).
17. Y. Wang, H. Hou, J. Yin, S. Hu, X. Liu, F. Xue, C. H. Henager Jr, and J. Wang, *Computational Materials Science* **145**, 163 (2018).