

01,11

## Модель распада сплава Fe–Cu с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями

© И.К. Разумов, И.Г. Шмаков

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия  
E-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2019 г.

В окончательной редакции 21 января 2019 г.

Принята к публикации 22 января 2019 г.

Термодинамика и кинетика распада сплава Fe–Cu исследуется в рамках простой модели с первопринципной параметризацией, учитывающей концентрационную зависимость магнитного вклада в свободную энергию. Показано, что учет различия ближнего и дальнего магнитного порядка вблизи температуры Кюри принципиально необходим для расчета предела растворимости меди в железе. Методом кинетического Монте-Карло рассчитаны предел растворимости меди в ОЦК-железе и предел устойчивости однородного состояния (физическая спинодаль). Обсуждается влияние структурных дефектов (дислокации, границы зерен) на эти кривые и на кинетическую ТТТ (time-temperature-transformation) диаграмму.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам „Магнит“ N AAAA-A18-118020290129-5 и „Структура“ N AAAA-A18-118020190116-6.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47675.361

### 1. Введение

В последние годы возрос интерес к использованию меди в качестве легирующей добавки при производстве стали [1–3] в связи с упрочняющим эффектом когерентных с матрицей выделений ОЦК-Cu, возникающих на начальных стадиях распада при охлаждении твердого раствора [4]. При достижении размера выделений  $\sim 10$  nm их когерентность с матрицей железа утрачивается, а решетка перестраивается в ГЦК, приводя к охрупчиванию материала [5,6]. Поэтому особенный интерес представляют кинетика начальных стадий распада и механизмы возможной стабилизации нановыделений ОЦК-Cu. Исследование этих проблем требует построения последовательной модели, учитывающей концентрационную зависимость межатомных взаимодействий и роль магнетизма в развитии превращения [7–9].

Действительно, в рамках классических моделей (например, в модели регулярного твердого раствора [10]) не находят объяснения отклонение растворимости меди в железе от зависимости Аррениуса, наблюдаемое в широком интервале выше и ниже температуры Кюри  $T_C$  [11–13]. При этом важная роль магнетизма в распаде в сплавах железа отмечалась еще в работах Зинера [14,15]. Однако, до сих пор изменение магнитной энергии при анализе распада сплава Fe–Cu либо не учитывалось совсем [16–18], либо использовался весьма упрощенный потенциал Cu–Cu взаимодействия, зависящий только от температуры [7] и не учитывалось различие предела растворимости и предела устойчивости однородного состояния [19]. В работе [20] использова-

лись температурно-зависящие параметры межатомных взаимодействий, полученные фиттингом к экспериментальным данным.

Поскольку магнетизм существует только в матрице железа, и отсутствует в объеме выделений меди, последовательная теория распада сплава Fe–Cu должна учитывать концентрационную зависимость межатомных взаимодействий. Концентрационно-зависящие потенциалы смещения  $W_{mix}$  в пара- и ферромагнитном состоянии железа были вычислены методами ЭМТО-CPA (exact muffin-tin orbitals, coherent potential approximation) [7] и МСЕ (magnetic cluster expansion) [21]. Эти данные могут служить основой для построения теории распада сплава Fe–Cu с первопринципной параметризацией.

В работе [9] предложен эффективный концентрационно-зависящий потенциал Cu–Cu взаимодействия, учитывающий роль магнетизма на основе первопринципных расчетов [7], и вычислен предел растворимости в согласии с экспериментальными данными. Здесь мы развиваем предложенный подход, уделяя существенное внимание термодинамике и кинетике превращения вблизи температуры Кюри. В частности, мы показываем принципиальную необходимость учитывать различие ближнего и дальнего магнитного порядка, обнаруживаем немонотонное температурное поведение физической спинодали, обсуждаем влияние структурных дефектов на физическую спинодаль и ТТТ (time-temperature-transformation) диаграмму. Таким образом, мы представляем достаточно полное описание термодинамики и кинетики распада в разбавленном сплаве FeCu с учетом концентрационной и температурной зависимости межатомных взаимодействий.

## 2. Свободная энергия сплава FeCu с концентрационно-зависящим магнитным вкладом

Стартуем с конфигурационного гамильтониана, содержащего вклад парамагнитного (PM) состояния  $H_{PM}$  в виде ряда по степеням  $n_i$  [22] и энергию взаимодействия спинов  $H_{mag}$  в гейзенберговской форме

$$H = H_{PM} + H_{mag},$$

$$H_{PM} = E_0 + \varepsilon \sum_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}^{PM} n_i n_j + \dots, \quad (1)$$

$$H_{mag} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} Y_{ij} \sigma_i \sigma_j (1 - n_i)(1 - n_j),$$

где  $n_i$  — числа заполнения узлов (1 если в узле  $i$  находится атом Cu, и 0 в противоположном случае);  $\sigma_i$  — значение спина на узле  $i$  (считаем спин нормированным на 1);  $Y_{ij}$  — параметр обменного взаимодействия спинов;  $\varepsilon$  — изменение энергии системы при внесении одиночного атома Cu;  $V_{ij}^{PM}$  — потенциал Cu–Cu взаимодействия в PM-состоянии. Для учета многочастичных взаимодействий в выражении для  $H_{PM}$  ограничимся переходом к эффективному парному потенциалу, зависящему от локальной концентрации Cu:  $V_{ij}^{PM} = V_{ij}^{PM}(c_i)$ , где  $c_i = \langle n_i \rangle$  — концентрация Cu на узле  $i$  в приближении среднего поля.

Проведем в (1) усреднение по конфигурациям атомов и спинов, полагая что взаимодействуют только ближайшие спины, а концентрации  $c_i$  слабо меняются на расстояниях порядка радиуса действия потенциала. Затем перейдем к континуальному представлению и выпишем выражение для плотности внутренней энергии сплава (опуская нулевой и линейный вклады)

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

где  $Q_1 = Q(|r_i - r_j|) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  — коррелятор ближайших спинов,  $J(c) = \frac{1}{2} \sum_j Y_{ij}(c_i)$ ,  $v_{PM}(c) = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}^{PM}(c_i)$ .

В работе [7] методом ЕМТО-СРА, а в работе [21] методом МСЕ, были вычислены потенциалы смешения  $W_{mix}(c) = E_{mix}(c)/[c(1 - c)]$  в пара- и ферромагнитном состояниях, причем энергия смешения  $E_{mix}(c) = g(c) - (1 - c)E_{Fe} - cE_{Cu}$ , где  $E_{Fe}$ ,  $E_{Cu}$  — энергии чистых ОЦК Fe и Cu. В принятых выше обозначениях  $E_{Fe} = g(c = 0) = -J_0Q_1^0$ ,  $Q_1^0 = Q_1(c = 0)$ ,  $E_{Cu} = g(c = 1) = v_{PM}(1)$ . Учитывая  $Q_1^{PM} = 0$ ,  $Q_1^{FM} = 1$ , получаем из (2)

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

Используя далее для  $J(c)$  разложение по степеням  $J(c) = J_0 + J_1c + J_2c^2 + J_3c^3$ , получаем коэффициенты разложения по данным ЕМТО-СРА

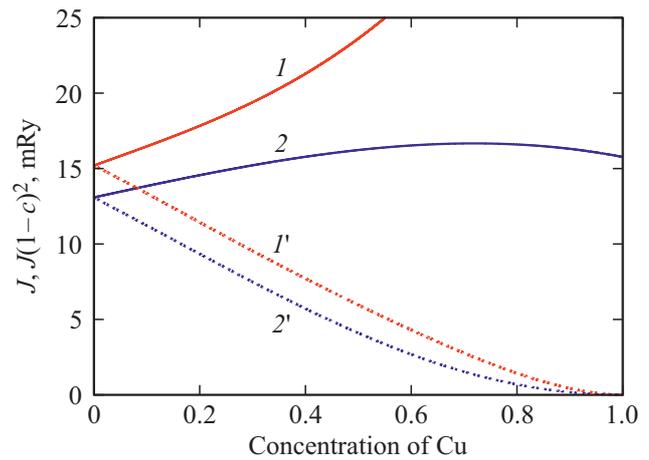


Рис. 1. Обменная энергия  $J(c)$  в зависимости от концентрации меди согласно расчетам ЕМТО-СРА (1) и МСЕ (2); соответствующее произведение  $J(c)(1 - c)^2$  ( $1'$ ,  $2'$ ).

$J_0 = 15.2$ ,  $J_1 = 12.7$ ,  $J_2 = -1.6$ ,  $J_3 = 20$  (mRy), и по данным МСЕ  $J_0 = 13.086$ ,  $J_1 = 7.698$ ,  $J_2 = -0.528$ ,  $J_3 = -4.523$  (mRy). В обоих случаях величина  $J$  возрастает с ростом концентрации Cu (см. рис. 1), но по-видимому при больших концентрациях МСЕ расчет более адекватен. Заметим, что по крайней мере произведение  $J(c)(1 - c)^2$ , определяющее величину магнитного вклада в энергию (2), оказывается достаточно близким в обоих расчетах (см. кривые  $1'$ ,  $2'$ ).

Энергия  $v_{PM}(c)$  в (2) оценивается из ab initio данных для  $W_{mix}^{PM}(c)$ . Учитывая  $Q_1^{PM} = 0$  и подставляя (2) в определение  $E_{mix}(c)$ , получаем

$$W_{mix}^{PM}(c) = \frac{-v_{PM}(1) + v_{PM}(c)c}{1 - c}. \quad (4)$$

Из данных [7] легко убедиться, что зависимость  $v_{PM}(c)$  является слабой, так что с достаточной точностью может быть принято  $v_{PM}(c) = -28.8$  mRy = const.

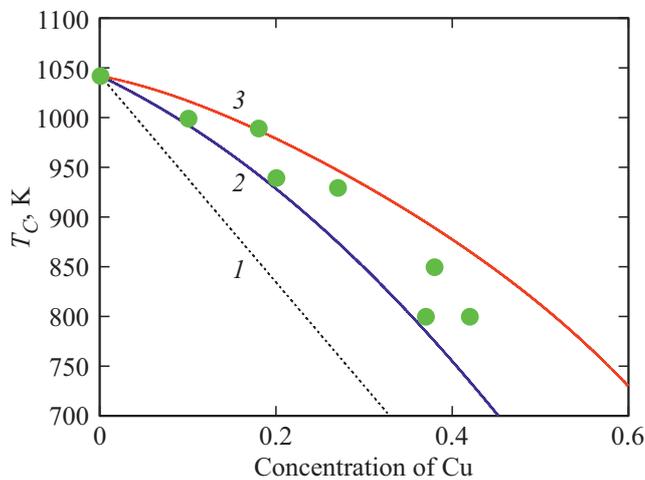
Локальную температуру Кюри  $T_C(c)$  определим из соотношения

$$T_C(c) = T_C(0)(1 - c)J(c)/J(0) \quad (5)$$

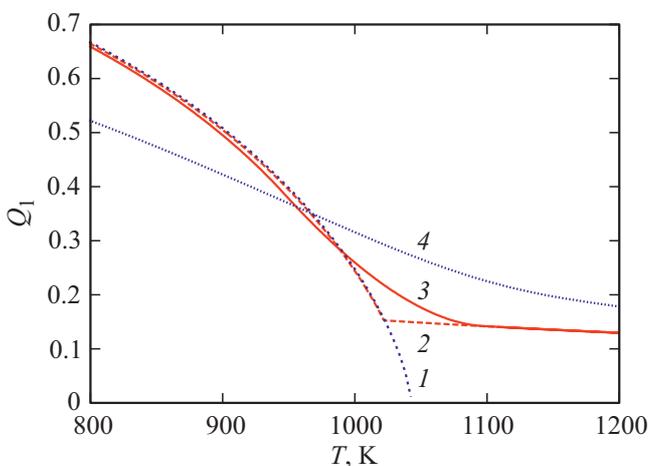
справедливого как в теории Кюри-Вейса, так и в более точном квазихимическом приближении и кластерных методах [23]. При этом учитываем, что температура Кюри в чистом  $\alpha$ Fe равна  $T_C(0) = 1043$  К. На рис. 2 приведены графики зависимости  $T_C(c)$  полученные в предположении  $J(c) = J(0) = \text{const}$  (кривая 1), из расчета  $J(c)$  методами МСЕ (кривая 2) и ЕМТО-СРА (кривая 3). Можно видеть, что возрастание  $J(c)$  с концентрацией меди приводит к выпуклой зависимости  $T_C(c)$ , в согласии с экспериментом [24].

На рис. 3 представлены различные варианты выбора коррелятора ближайших спинов для чистого  $\alpha$ Fe: с учетом только дальнего магнитного порядка

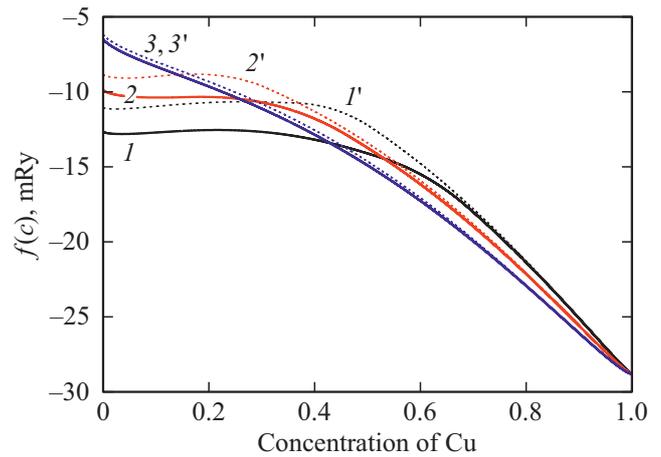
$Q_1(T) = m^2(T/T_C)$  и привлечением эмпирической формулы для намагниченности [25] (кривая 1), с учетом ближнего магнитного порядка при  $T > T_C$  в качественном согласии с теорией Огучи [26] (кривая 2), тот же коррелятор после сглаживания (кривая 3), коррелятор предложенный в модели со спин-решеточной динамикой [27] (кривая 4). Заметим, что в силу зависимости  $T_C(c)$  (формула (5)) коррелятор существенно зависит от концентрации меди. Формулы для построения корреляторов даны в Приложении А. Из рис. 3 можно видеть, что при  $T < T_C$  коррелятор модели [27] существенно занижает степень магнитного порядка по сравнению с эмпирической кривой [25]. Поэтому далее сглаженный коррелятор на основе эмпирической зависимости  $m(T)$  с ближним порядком при  $T > T_C$  (кривая 3) рассматривается как предпочтительный.



**Рис. 2.** Температура Кюри в зависимости от концентрации меди в предположении  $J(c) = \text{const}$  (1), исходя из расчетов МСЕ (2), ЕМТО-СРА (3). Кружки соответствуют эксперименту [24].



**Рис. 3.** Коррелятор ближайших спинов в чистом  $\alpha\text{Fe}$  из эмпирической формулы для намагниченности [25] (1), с учетом ближнего порядка при  $T > T_C$  (2), после сглаживания (3), в модели со спин-решеточной динамикой [27] (4).



**Рис. 4.** Плотность свободной энергии сплава в зависимости от концентрации меди при  $T = 700$  К (1, 1'), 900 К (2, 2'), 1100 К (3, 3'), с параметризацией  $J(c)$  согласно расчетам ЕМТО-СРА (1–3) и МСЕ (1'–3').

Плотность свободной энергии определяется формулой

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

где конфигурационную энтропию  $S$  определим в приближении регулярного твердого раствора [10]

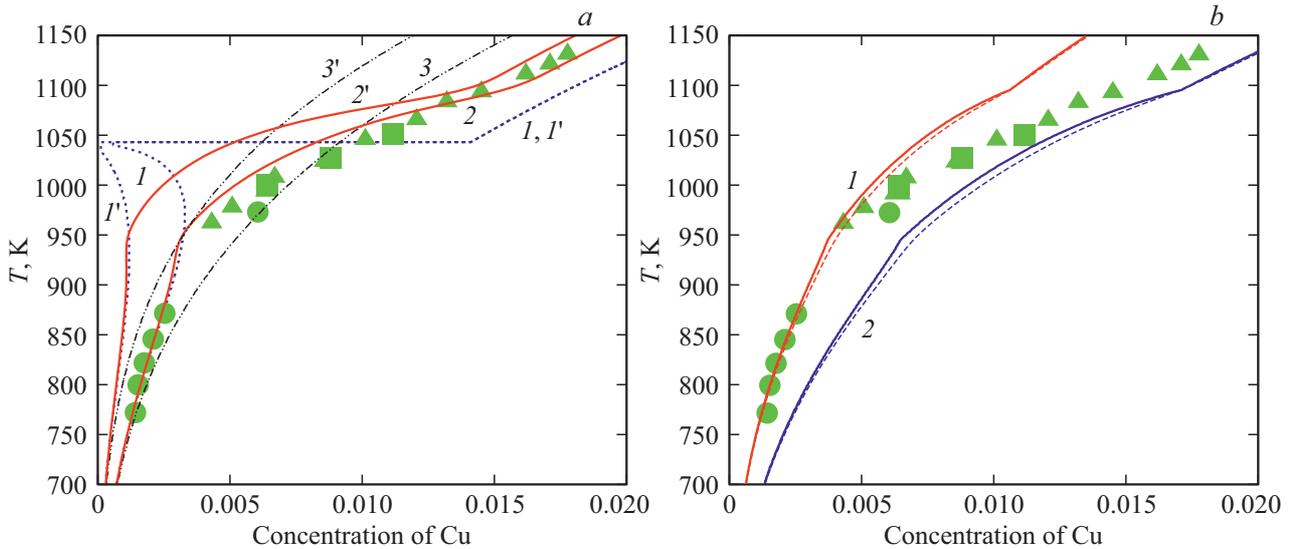
$$S = -k[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (7)$$

На рис. 4 построен график  $f(c)$  при различных температурах. При построении использовался коррелятор с учетом ближнего магнитного порядка при  $T > T_C$  (кривая 3 на рис. 3). Основной особенностью полученного графика  $f(c)$  является характерное „плато“ при невысоких концентрациях меди ( $c < 0.4$ ), обусловленное магнитным вкладом в энергию. В пределах „плато“, при старте из однородного состояния, тенденция распада является слабой либо отсутствует (на вогнутых участках кривой  $f(c)$  однородный сплав сохраняет устойчивость относительно бесконечно малых флуктуаций состава [10]). Это значит, что небольшие дополнительные вклады в энергию могут привести к появлению локальных минимумов свободной энергии в области „плато“. Возможно, этим обусловлено формирование выделений промежуточного состава, наблюдаемое в сложно легированных сплавах на основе FeCu [28].

Формула (6) описывает свободную энергию в сплаве с ОЦК-решеткой. В случае перестройки решетки выделений меди в ГЦК, при больших концентрациях Cu необходимо ввести в (6) дополнительный вклад

$$f_{\text{Fe}_{in\_fcc}\text{Cu}}(c) = -\phi + g(c) - TS, \quad (8)$$

где разность энергий ОЦК и ГЦК меди  $\phi \approx 3.3$  mRy [17].



**Рис. 5.** (а) Предел растворимости Cu в ОЦК-решетке с параметризацией модели на основе расчета  $J(c)$  методом ЕМТО-СРА (1–3) и МСЕ (1'–3'); с учетом только дальнего магнитного порядка (1, 1'), с учетом ближнего магнитного порядка (сглаженный коррелятор) (2, 2'), с коррелятором модели со спин-решеточной динамикой [27] (3, 3'); (б) Пределы растворимости ГЦК Cu (1) и ОЦК Cu (2) в ОЦК Fe при выборе  $J_0 = 13.1$  mRy,  $J_1 = 12.7$  mRy; пунктирные кривые построены с учетом магнитной энтропии. Кружки, треугольники и квадраты — экспериментальные данные для растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe [6,29,30].

### 3. Растворимость ОЦК и ГЦК меди, роль ближнего магнитного порядка

Предел растворимости рассчитывается из условия равенства химических потенциалов фаз

$$\left. \frac{df}{dc} \right|_{c_1} = \left. \frac{df}{dc} \right|_{c_2} = \frac{f(c_2) - f(c_1)}{c_2 - c_1}. \tag{9}$$

где  $c_1, c_2$  — равновесные концентрации в фазах. При этом растворимость ОЦК и ГЦК Cu в матрице ОЦК-железа различается в силу (8). Известные экспериментальные данные [6,29,30] относятся к растворимости ГЦК Cu в матрице ОЦК Fe. Равновесие ОЦК Cu с твердым раствором ОЦК Fe по своей природе метастабильно (имеет место при малом размере выделений, < 10 nm, то есть на ранних стадиях распада), и соответствующий предел растворимости из эксперимента неизвестен.

Используемое приближение среднего поля позволяет получить правильный предел растворимости при малых концентрациях ( $\sim 0.02$ ) [20], что подтверждается моделированием распада сплава методом Монте-Карло [19]. Эксперименты показывают, что растворимость ГЦК Cu в ОЦК Fe не превосходит 0.02 (при  $T = 1150$  K) [6,29,30]. При этом легко оценить, что из-за различия энергий ОЦК и ГЦК Cu ( $\phi \approx 3.3$  mRy) предел растворимости ОЦК Cu выше примерно в 1.5 раза. Поэтому растворимость ОЦК и ГЦК Cu в матрице ОЦК Fe может быть с достаточной точностью описана формулами (2)–(9).

На рис. 5, а представлен результат расчета растворимости Cu в ОЦК-матрице, с выбором зависимости  $J(c)$  на основе ЕМТО-СРА (кривые 1–3) и МСЕ-расчетов (кривые 1'–3'). В качестве ориентира приведены также

экспериментальные данные для предела растворимости ГЦК Cu в ОЦК Fe. Можно видеть, что предел растворимости рассчитанный с учетом только дальнего магнитного порядка (кривые 1, 1'), скачком обращается в нуль при  $T = T_C(0) = 1043$  K, что качественно противоречит эксперименту. Предел растворимости, построенный со сглаженным коррелятором, учитывающим ближний магнитный порядок при  $T > T_C$ , демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными при выборе  $J(c)$  на основе расчета ЕМТО-СРА (кривая 2). Однако это согласие не является вполне удовлетворительным, потому что расчетные кривые описывают растворимость ОЦК Cu, в то время как экспериментальные данные относятся к ГЦК Cu. Выбор коррелятора из модели со спин-решеточной динамикой [27] несколько понижает качественное согласие с экспериментом (кривые 3, 3'). Выбор  $J(c)$  на основе расчета МСЕ во всех случаях приводит к заниженному пределу растворимости (кривые 1'–3').

Поскольку предел растворимости определяется правилом „общей касательной“ (9), он не зависит от поведения  $J(c)$  при больших  $c$ , так что играют роль только коэффициенты  $J_0$  и  $J_1$  (см. таблицу). При понижении  $J_0$  предел растворимости смещается вправо, а при

Параметры обменной энергии при малых концентрациях меди,  $J(c) = J_0 + J_1 c$

	ЕМТО-СРА	МСЕ	Фиттинг (рис. 5, б)
$J_0$ , mRy	15.2	13.1	13.1
$J_1$ , mRy	12.7	7.70	12.7

понижении  $J_1$  влево. Величина  $J_0 = 15.2$  mRy из расчета ЕМТО-СРА кажется завышенной. Ранее в теории фазовых превращений в углеродистой стали, в этом же температурном интервале, мы успешно использовали независимую оценку  $J_0 = 14$  mRy [31]. К наилучшему согласию с экспериментом приводит выбор  $J_0 = 13.1$  mRy (из МСЕ),  $J_1 = 12.7$  mRy (из ЕМТО-СРА). В этом случае предел растворимости ГЦК Cu хорошо согласуется с экспериментом при  $T < T_C(0)$  (рис. 5, b, кривая 1). При высоких  $T$  наблюдается его отклонение влево от экспериментальных значений, что может быть обусловлено неучтенным вкладом энтропийной природы.

Для грубой оценки роли конфигурационной магнитной энтропии  $S_m$ , используем модель Изинга со спином 1/2, для которой согласно [23]

$$S_m = k(1 - c) \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} [(1 + m) \ln(1 + m) + (1 - m) \ln(1 - m)] \right\}. \quad (10)$$

Представляется возможным при  $T > T_C$  использовать в (10) вместо локальной намагниченности спиновый коррелятор,  $m \rightarrow \sqrt{Q_1}$ . Пунктирные кривые на рис. 5, b построены с учетом вклада (10) в полную энтропию, и демонстрируют пренебрежимо малый эффект. По-видимому, отклонение предела растворимости от экспериментальных значений обусловлено другими неучтенными вкладами, например, вибрационной энтропией.

#### 4. Концентрационно-зависящий потенциал Cu–Cu взаимодействия. Физическая спиноподаль

Согласно теории спиноподального распада [10,32], в области выпуклого участка кривой  $f(c)$  сплав теряет устойчивость относительно бесконечно малых длинноволновых флуктуаций состава. Поэтому предел устойчивости однородного состояния (спиноподаль) определяется точкой перегиба кривой  $f(c)$ . В области между спиноподалью и биноподалью распад развивается по механизму флуктуационного зарождения и последующего роста выделений новой фазы. В литературе сформировалось мнение [33,34], что классическая спиноподаль является только теоретической концепцией, присущей как приближению среднего поля, так и более точным методам [20]. В работе [35] было высказано предположение, что классическая спиноподаль отсутствует как физически выделенная линия фазовой диаграммы реального сплава; была построена схематичная фазовая диаграмма, включающая области „classical nucleation“ (сразу ниже биноподали) и „spinodal nucleation“ (сразу выше спиноподали), переход между которыми предполагался плавным.

В работах [36,37] обсуждалась так называемая физическая спиноподаль, или псевдоспиноподаль, представляющая собой предел устойчивости однородного сплава относительно тепловых флуктуаций состава (которые

не являются бесконечно малыми). Было установлено, что такая линия может существовать по крайней мере в системах с дальнедействующим потенциалом, либо большой молекулярной массой, в частности, в полимерах [38]. В работе [19] в результате моделирования методом кинетического Монте-Карло (КМК) в системе с короткодействующим потенциалом (подобным потенциалу в системе FeCu) было показано, что инкубационный период гомогенного зарождения выделений устремляется к бесконечности вдали как от предела растворимости, так и от классической спиноподали. Полученная новая линия на фазовой диаграмме является физической спиноподалью и выражает тот факт, что при достаточно малой концентрации в однородном сплаве не может возникнуть флуктуация, достаточная для появления критического зародыша. Таким образом, физическая спиноподаль ограничивает область гомогенного зародышеобразования.

Здесь мы впервые приводим расчет физической спиноподали для системы FeCu методом КМК с реалистичным концентрационно-зависящим потенциалом Cu–Cu взаимодействия. Локальная концентрация учитывалась усреднением чисел заполнения по первой координационной сфере вокруг атомов каждой взаимодействующей пары Cu–Cu, соседствующей с узлами начальной и конечной позиции при скачке. Расчеты проводились для суперъячейки размером  $70 \times 70 \times 70$  элементарных ОЦК-ячеек. Для нахождения спиноподали при каждой заданной температуре  $T$  проводилась серия расчетов с разным значением средней концентрации  $c$ , и определялась величина  $c$ , при которой инкубационный период испытывает скачок, так что распад не наблюдается за технически достижимые времена расчета.

Концентрационно-зависящий потенциал Cu–Cu взаимодействия определим из разложения функции  $g(c)$  по степеням  $c$

$$g(c) = K_0 + K_1c + v_{eff}(c)c^2, \quad (11)$$

где согласно (2)

$$K_0 = -J_0Q_1^-, \quad Q_1^- = Q_1(c=0),$$

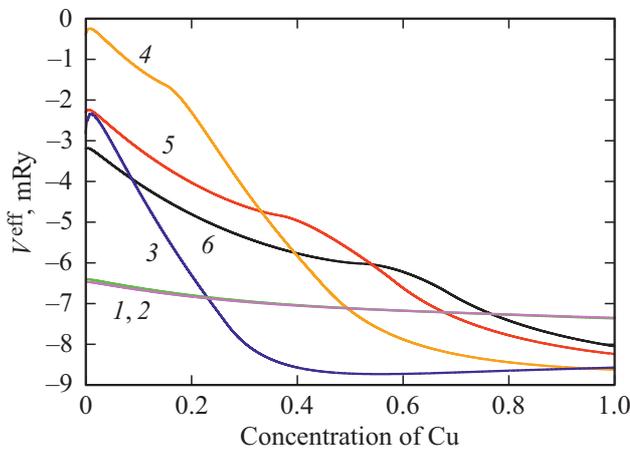
$$K_1 = (2J_0 - J_1)Q_1^0 = J_0 \left. \frac{dQ_1}{dc} \right|_0. \quad (12)$$

В силу суммирования по координационным сферам (КС),  $v_{eff}(c) = \left( \sum_p z_p V_p^{eff}(c) \right) / 2$ , однозначное определение потенциала  $V_p^{eff}(c)$  из формул (11), (12) невозможно. Однако, согласно [7], вклад от первой КС является доминирующим. Поэтому ограничимся приближением ближайших соседей, то есть  $z_1 = 8$ ,  $z_p = 0$ ,  $p > 1$ . Тогда концентрационно-зависящий потенциал Cu–Cu взаимодействия определяется из (11), (12) по правилу

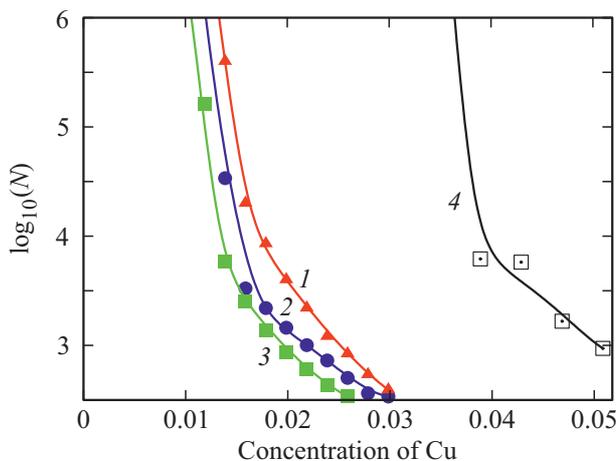
$$V^{eff}(c) = v_{eff}(c) / 4. \quad (13)$$

Заметим, что в РМ-состоянии из (2), (11)–(13) следует  $V_{PM}^{eff}(c) = v_{PM}(c) / 4$ .

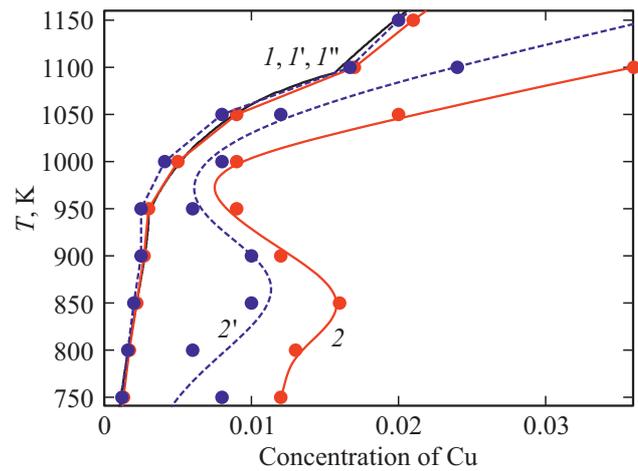
На рис. 6 представлены потенциалы  $V^{eff}(c)$  рассчитанные по формулам (2), (10)–(12) для различных температур на основе ЕМТО-СРА расчета для  $J(c)$ , с использованием сглаженного спинового коррелятора учитывающего ближний порядок при  $T > T_C$  (кривая 3 на рис. 3, формулы см. в Приложении А). Как и следовало ожидать из вида графика свободной энергии (рис. 4), основной качественной особенностью  $V^{eff}(c)$  является обусловленное магнетизмом повышение устойчивости однородного сплава, то есть ослабление потенциала при невысоких концентрациях на промежуточных температурах (непосредственно выше и ниже  $T_C$  чистого железа). В то же время, в объеме выделений меди ( $c \sim 1$ ) потенциал усиливается за счет эффективного вклада, проистекающего от магнетизма матрицы, что в



**Рис. 6.** Концентрационно-зависящие потенциалы Cu–Cu взаимодействия в зависимости от концентрации Cu, при выборе  $J(c)$  на основе ЕМТО-СРА расчета.  $T = 1200$  К (1), 1100 К (2), 1000 К (3), 900 К (4), 800 К (5), 700 К (6).



**Рис. 7.** Инкубационный период старта распада в однородном сплаве (размер образца  $70 \times 70 \times 70$  ячеек) в зависимости от концентрации Cu при  $T = 800$  К (1), 900 К (2), 1000 К (3), 1100 К (4). Расчет выполнен методом КМК с потенциалами представленными на рис. 6. Время выражено средним числом скачков на один атом Cu.



**Рис. 8.** Предел растворимости (1, 1') и предел устойчивости однородного состояния (2, 2'), рассчитанные методом КМК с потенциалами представленными на рис. 6, в отсутствие (1, 2) и при наличии (1', 2') в образце дислокации с энергией сегрегации  $E_{segr} = -4$  mRy. Кривая 1'' — предел растворимости вычисленный из условия равенства химических потенциалов фаз по формуле (9).

итоге должно приводить к смещению влево предела растворимости (но не предела устойчивости однородного состояния) по сравнению с парамагнитным состоянием.

На рис. 7 приведены графики концентрационной зависимости инкубационного периода для разных температур при использовании в расчете этих потенциалов. Общей качественной особенностью является резкий скачок инкубационного периода при понижении  $c$  до критического значения, соответствующего достижению физической спинопдали.

На рис. 8 представлены для сравнения предел растворимости Cu в ОЦК-решетке (кривая 1) и физическая спинопдали (кривая 2), рассчитанные методом Монте-Карло с потенциалами представленными на рис. 6. Основной качественной особенностью является немономонное температурное поведение физической спинопдали, обусловленное повышением устойчивости однородного сплава относительно малых флуктуаций состава под действием магнетизма. В то же время, классическая спинопдали, определяемая точкой перегиба графика  $f(c)$  не обнаружилась как физически выделенная линия при монте-карло расчетах, и мы ее не приводим.

Заметим, здесь мы обсуждаем только качественные особенности модели. Количественная оценка положения физической спинопдали может зависеть от поведения обменной энергии  $J(c)$  на промежуточных концентрациях, включая коэффициенты  $J_2$  и  $J_3$ , которые различаются для расчетов ЕМТО-СРА и МСЕ (см. рис. 1). Тем не менее, поскольку энергия  $J(c)$  присутствует в формуле (2) в виде произведения  $J(c)Q_1(c)(1-c)^2$ , где коррелятор  $Q_1$  и множитель  $(1-c)^2$  обращаются в нуль при больших концентрациях Cu, различие первоприн-

ципных расчетов ЕМТО-СРА и МСЕ (рис. 1) не должно изменить качественные выводы.

### 5. Кинетическая ТТТ диаграмма. Влияние структурных дефектов на кинетику превращения

Типичная кинетика распада в области фазовой диаграммы справа от физической спинодали сводится к следующему. На первой стадии образуется множество мелких кластеров. Доля атомов остающихся в твердом растворе определяется не столько временем их миграции до ближайшего кластера, сколько эффектом Гиббса–Томсона, то есть изменением равновесных условий над поверхностью малых выделений [39]. Далее крупные выделения растут за счет мелких, подчиняясь кинетике Лифшица–Слезова [40]. С ростом среднего размера кластера, доля атомов в твердом растворе снижается, приближаясь к равновесному пределу растворимости. В работе [41] было показано, что процесс роста выделений существенно ускоряется на ранних стадиях при вакансионном механизме диффузии, поскольку вакансии захватываются кластерами, и как следствие, диффузия осуществляется не только одиночными атомами в твердом растворе, но и миграцией самих кластеров. Подобный механизм (столкновение и слияние капель в результате их тепловой диффузии) ранее обсуждался Биндером и Штауффером [42], однако в большинстве моделей распада он исключается из рассмотрения. Используемая нами программа КМК [8,9] реализует прямой обмен ближайших соседей, следовательно при оценке характерных времен необходимо вводить поправку на ускорение превращения за счет захвата вакансий кластерами.

Между кривыми 1 и 2 на фазовой диаграмме (рис. 8) заключена область, где распад может стартовать только по механизму гетерогенного зарождения, то есть после сегрегаций атомов Cu на дефектах структуры (на дислокациях, границах зерен и т.п.) На рис. 8 кривые 1' и 2' представляют предел растворимости (вычисляемый как обычно, по остаточной концентрации в матрице по завершении распада) и предел устойчивости однородного состояния — при введении единственной дислокации, которая имитируется изменением энергии Cu на величину  $E_{segr} = -4\text{ mRy}$  в трубке радиусом в один параметр решетки, проходящей через центр куба. Можно видеть, что предел растворимости остается практически неизменным, потому что сегрегационная емкость дислокации мала. В то же время, предел устойчивости заметно смещается влево, приближаясь к пределу растворимости.

Для описания кинетики превращения используют ТТТ-диаграмму (time-temperature-transformation), которая показывает время необходимое для достижения заданной степени распада при заданной температуре [43,44,7]. Текущее время при КМК-моделировании

оцениваем по формуле

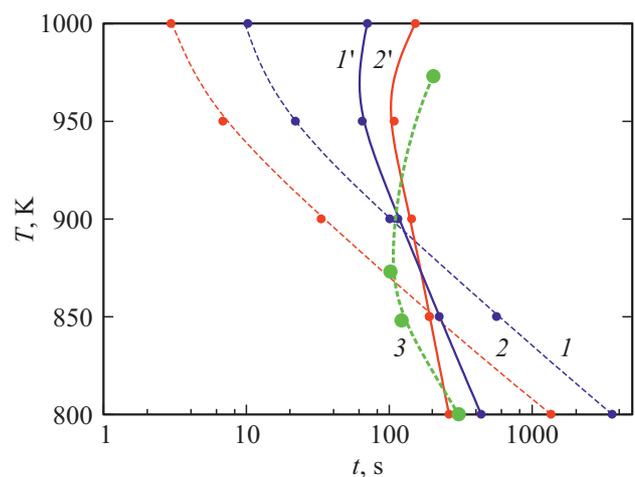
$$t = K(T)P\tau, \tag{14}$$

где  $P$  — число перестановок соседних атомов (в расчете на один атом Cu),  $\tau = d^2/D$  — время необходимое для успешного скачка атома Cu в соседнюю позицию,  $d = 0.248\text{ nm}$  — расстояние между ближайшими узлами в решетке ОЦК Fe,  $D$  — коэффициент диффузии известный из эксперимента [45,46],  $K(T)$  — поправочный коэффициент, учитывающий некоторые особенности кинетики превращения (ускорение диффузии за счет захвата вакансий кластерами, уменьшение со временем числа атомов в твердом растворе в результате преципитации, ускорение диффузии в области дислокаций и границ зерен, изменение поверхностной энергии выделений в связи с частичным нарушением когерентности решетки на интерфейсе, предел чувствительности экспериментальных методик и др.) Анализ показывает (см. Приложение В), что можно использовать температурную зависимость  $K(T)$  в виде

$$K(T) = K_0 \exp[-Q/kT], \tag{15}$$

где  $Q = 55\text{ mRy}$  в отсутствие дефектов,  $102\text{ mRy}$  при зарождении выделений на дислокациях,  $141\text{ mRy}$  при зарождении выделений на границах зерен (величина  $Q$  служит для аппроксимации кинетической кривой и не является, вообще говоря, энергией активации).

Известные экспериментальные данные для ТТТ-диаграммы [6] относятся к области фазовой диаграммы между кривыми 1 и 2 (см. рис. 8), где согласно нашей модели, распад возможен только в присутствии структурных дефектов. На рис. 9 представлена ТТТ-диаграмма, построенная при введении в образец



**Рис. 9.** Кинетическая ТТТ-диаграмма при КМК-моделировании. Кривые соответствуют достижению степени распада 10% при имитации присутствия в образце дислокации (1, 1') и границы зерна (2, 2') с энергией сегрегации  $E_{segr} = -8\text{ mRy}$ ; без учета (1), (2) и с учетом (1'), (2') поправочного коэффициента  $K(T)$ . Кривая (3) — экспериментальные данные [6].

(размер куба  $80 \times 80 \times 80$  элементарных ячеек) единственной дислокации либо плоской границы зерна (характерный масштаб дефекта выбран равным 2 параметра решетки). Степень распада рассчитывалась аналогично работе [8]). Можно видеть, что в отсутствие поправочного множителя  $K(T)$  скорость распада падает при охлаждении на порядки быстрее, чем в эксперименте. В то же время, с учетом  $K(T)$  достигается адекватный вид ТТТ-диаграммы, при зарождении выделений как на дислокации, так и на границе зерна. К сожалению, мы не можем оценить величину коэффициента  $K_0$ , который был выбран фиттингом к экспериментальным данным (см. Приложение В).

Таким образом, качественно адекватный вид ТТТ-диаграммы обеспечивается ускорением диффузии и предпочтительным зарождением выделений на дефектах. В отсутствие дефектов в нашей модели распад в области фазовой диаграммы соответствующей экспериментальным данным не реализуется.

## 6. Заключение

Предложена модель распада сплава FeCu с учетом концентрационной зависимости магнитного вклада в свободную энергию. Показано, что для правильного расчета предела растворимости необходимо учитывать различие ближнего и дальнего магнитного порядка вблизи температуры Кюри. Вычислены пределы растворимости ОЦК Cu и ГЦК Cu в матрице ОЦК Fe, в хорошем согласии с экспериментом. Предложен концентрационно-зависящий потенциал Cu–Cu-взаимодействия, необходимый для моделирования распада сплава методом Монте-Карло. Показано, что предел растворимости и предел устойчивости однородного состояния (физическая спиноподаль) различаются, причем физическая спиноподаль демонстрирует немонотонное температурное поведение. Показано, что присутствие структурных дефектов (например дислокаций) приводит к смещению влево предела устойчивости, приближая его к пределу растворимости. Обсуждается влияние структурных дефектов на кинетическую ТТТ-диаграмму.

### Приложение А. Коррелятор ближайших спинов

При учете дальнего магнитного порядка, коррелятор ближайших спинов определяется локальной намагниченностью  $Q_1(T, c) = m^2(T/T_C, c)$ , причем зависимость  $m(T/T_C, c)$  подчиняется эмпирической формуле [25]:

$$m(\tau) = [1 - 0.35\tau^{3/2} - 0.65\tau^4]^{1/3}, \quad (\text{П.1})$$

где  $\tau = T/T_C(c)$ .

Ближний порядок при  $T > T_C$  учитываем в качественном согласии с теорией Огучи

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

$$T^* = \beta T_C, \quad \beta = 0.98. \quad (\text{П.2})$$

Коррелятор (П.2) имеет нефизичный излом при  $T = T^*$ , который устраняется сглаживанием ( $\Delta T = 150 \text{ K}$ )

$$\tilde{Q}_1(T) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T-\Delta T/2}^{T+\Delta T/2} Q_1(T') dt'. \quad (\text{П.3})$$

В этом случае масштаб ближнего магнитного порядка при  $T > T_C$  близок к полученному в [47] методом спин-решеточной динамики для сплава Fe–Ni.

Для сравнения используем также коррелятор полученный в модели спин-решеточной динамики [27] для ОЦК-железа, аппроксимируя его формулой  $Q_1(T) = 1 - 1/(1 + 0.38 \exp[-4.5(T - T_C)/T_C])$  и полагая, что в случае сплава FeCu имеет место зависимость  $T_C(c)$ .

### Приложение В. Оценка коэффициента $K(T)$ при построении ТТТ-диаграммы

Представим  $K(T)$  в виде произведения:  $K(T) = K_0 K_V(T) K_{SS}(T) K_{def}(T)$ .

Множитель  $K_V(T)$  учитывает ускорение диффузии за счет захвата вакансий кластерами. Если диффузия осуществляется в основном кластерами из двух атомов (что может быть справедливо на ранних стадиях распада), тогда согласно [16]  $K_V(T) \sim \exp[-Q_V/kT]/3$ ,  $Q_V = 25.7 \text{ mRy}$ .

Множитель  $K_{SS}(T)$  описывает долю атомов Cu входящих в твердом растворе. Эта доля изменяется со временем, и при достижении локального равновесия близка к равновесному пределу растворимости, тогда  $K_{SS}(T) \sim \exp[-v/kT]/c_0$ , где  $v \sim 28.8 \text{ mRy}$ .

Множитель  $K_{def}(T)$  учитывает ускорение диффузии на дефектах. Исходя из того, что скорость диффузии определяется формулой вида  $\sim \exp[-Q/kT]$ , и используя известные данные для коэффициентов диффузии Cu в объеме, на дислокации и границе зерна в матрице ОЦК-Fe (см. таблицу П.1), можно оценить  $K_{def}(T) \sim \exp[-Q_{def}/kT]$ , где  $Q_{def} = 47 \text{ mRy}$  для дислокации, и  $86 \text{ mRy}$  для границы зерна. Использование  $K_{def}(T)$  предполагает, что зарождение и рост выделений контролируются диффузией на соответствующих дефектах.

Не зависящий от температуры коэффициент  $K_0$  при построении ТТТ-диаграммы выбирался фиттингом к

Отношение коэффициентов диффузии Cu в объеме, на дислокации и на границе зерна в матрице ОЦК-Fe по данным [45,46,48,49]

$\frac{D_{bulk}^{1000\text{K}}}{D_{bulk}^{800\text{K}}}$ (Cu in Fe)	$\frac{D_{disl}^{1000\text{K}}}{D_{disl}^{800\text{K}}}$ (Cu in Cu)	$\frac{D_{GB}^{1000\text{K}}}{D_{GB}^{800\text{K}}}$ (Cu in Fe)
567	85	18

экспериментальным данным. Среди неучтенных факторов отметим реальную плотность числа дефектов (в расчетах используется единственная дислокация или граница зерна), а также изменение поверхностной энергии выделений в связи с частичным нарушением когерентности решетки на интерфейсе.

Мы сердечно признательны профессору Ю.Н. Горностыреву за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] W.C. Leslie, E. Hornbogen. In: Physical Metallurgy/ Ed. R.W. Cahn, P. Haasen. North-Holland, Amsterdam (1996).
- [2] S. Vaynman, R.S. Guico, M.E. Fine, S.J. Manganello. Met. Trans. **28A**, 1274 (1997).
- [3] A. Deschamps, M. Militzer, W.J. Poole. ISIJ Int. **41**, 196 (2001).
- [4] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith. Phil. Mag. Lett. , **70**, 1 (1994).
- [5] G.R. Odette, G.E. Lucas. Rad. Effect Defects Solids **144**, 189 (1998).
- [6] M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige, G. Covarel. Phil. Mag. **85**, 2197 (2005).
- [7] O.I. Gorbatov, I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, V.I. Razumovskiy, P.A. Korzhavyy, A.V. Ruban. Phys. Rev. B **88**, 174113 (2013).
- [8] И.Г. Шмаков, И.К. Разумов, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый. Письма в ЖЭТФ **103**, 119 (2016).
- [9] И.К. Разумов. Письма в ЖЭТФ **107**, 383 (2018).
- [10] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). 806 с.
- [11] H. Harvig, G. Kirchner, M. Hillert. Met. Trans. **3**, 329 (1972).
- [12] L.H. Chen, T.S. Chin, M. Hung. J. Appl. Phys. **64**, 5962 (1988).
- [13] T. Nishizawa, M. Hasebe, M. Ko. Acta Metallurgica **27**, 817 (1979).
- [14] C. Zener. Trans. AIME **167**, 550 (1946).
- [15] C. Zener. Trans. AIME **203**, 619 (1955).
- [16] F. Soisson, C.-C. Fu. Phys. Rev. B **76**, 214102 (2007).
- [17] В.Н. Урцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, Н.А. Терещенко, К.Ю. Окишев. ФММ **110**, 364 (2010).
- [18] D. Reith, M. Stöhr, R. Podlousky, T.C. Kerscher, S. Müller. Phys. Rev. B **86**, 020201 (2012).
- [19] И.К. Разумов. ФТТ **59**, 627 (2017).
- [20] K.Yu. Khromov, F. Soisson, A.Yu. Stroev, V.G. Vaks. J. Exp. Theor. Phys. **112**, 414 (2011).
- [21] Y. Wang, H. Hou, J. Yin, S. Hu, X. Liu, F. Xue, C.H. Henager Jr, J. Wang. Comp. Mater. Sci. **145**, 163 (2018).
- [22] J.-F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich, P. Maas. Adv. Phys. **52**, 523 (2003).
- [23] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М., (1982). 591 с.
- [24] K. Sumiyama, T. Yoshitake, Y. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn **53**, 3160 (1984).
- [25] M.D. Kuz'min. Phys. Rev. Lett. **94**, 107204 (2005).
- [26] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 272 с.
- [27] P.-W. Ma, C.H. Woo, S.L. Dudarev. Phys. Rev. B **78**, 024434 (2008).
- [28] D. Isheim, M.S. Gagliano, M.E. Fine, D.N. Seidman. Acta Mater. **54**, 841 (2006).
- [29] G. Salje, M. Feller-Knipmeier. J. Appl. Phys. **48**, 1833 (1977).
- [30] G.R. Speich, J.A. Gula, R.M. Fisher. In: Electron Microprobe/ Ed. T.D. McKinley, K.J. Heinrich, D.B. Witty. Wiley, N. Y. (1966). 525 p..
- [31] I.K. Razumov, D.V. Boukhvalov, M.V. Petrik, V.N. Urtsev, A.V. Shmakov, M.I. Katsnelson, Yu.N. Gornostyrev. Phys. Rev. B **90**, 094101 (2014).
- [32] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [33] Z.-G. Wang. J. Chem. Phys. **117**, 481 (2002).
- [34] G. Wilemski, J.-S. Li. J. Chem. Phys. **121**, 7821 (2004).
- [35] K. Binder. Phys. Rev. A **29**, 341 (1984).
- [36] А.З. Пагашинский, Б.И. Шумило. ФТТ **22**, 1126 (1980).
- [37] S.M. Wood, Z.G. Wang. J. Chem. Phys. **116**, 2289 (2002).
- [38] A.A. Lefebvre, J.H. Lee, N.P. Balsara, B. Hammouda. J. Chem. Phys. **116**, 4777 (2002).
- [39] D. Perez, L. Lewis. Phys. Rev. E **74**, 031609 (2006).
- [40] I.M. Lifshits, V.V. Slyozov. J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [41] F. Soisson, C.C. Fu. Phys. Rev. B **76**, 214102 (2007).
- [42] K. Binder, D. Stauffer. Adv. Phys. **25**, 343 (1976).
- [43] G. Stechauner, E. Kozeschnik. Adv. Mater. Res. **922**, 728 (2014).
- [44] G. Stechauner, E. Kozeschnik. Acta Mater. **100**, 135 (2015).
- [45] B. Jönsson. Z. Metallkd. **83**, 349 (1992).
- [46] Y. Liu, L. Zhang, Y. Du, D. Liang. CALPHAD **33**, 732 (2009).
- [47] А.К. Журавлев, Ю.Н. Горностырев. ЖЭТФ **146**, 574 (2014).
- [48] D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read. J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 643 (1973).
- [49] Diffusion in Solids Metals and Alloys. Landolt-Börnstein New Ser. V. III/26. Springer-Verlag, Berlin (1990).

Редактор Т.Н. Василевская