

МОДЕЛЬ РАСПАДА СПЛАВА С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ. СИСТЕМА ОЦК–FeCr

© 2021 г. И. К. Разумов^{а, *}, Ю. Н. Горностырев^{а, б}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 2, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Сформулирована последовательная модель распада бинарного сплава ОЦК–FeCr, учитывающая конфигурационный и магнитный вклады в свободную энергию. С использованием результатов первопринципных расчетов проведено обобщение теории регулярных растворов с учетом вклада магнитной энтропии, концентрационной зависимости обменных взаимодействий и энергий смешения. Полученное выражение для свободной энергии позволило построить границы двухфазной области сплава ОЦК–FeCr в хорошем согласии с экспериментальными данными, а также предсказать положение спинодали, ниже которой при старте из однородного состояния следует ожидать формирования высокодисперсных состояний.

Ключевые слова: спинодальный распад, магнетизм, первопринципная параметризация, подход Огу-чи, теорема Гелмана–Фейнмана

DOI: 10.31857/S0015323021110127

1. ВВЕДЕНИЕ

Бинарный сплав Fe–Cr является основой многих важных промышленных сталей, особенно в ядерной энергетике, где требуется высокая радиационная и коррозионная стойкость [1, 2]. Установлено, что в ферромагнитном состоянии сплав Fe–Cr с низким содержанием Cr (менее 12 ат. %) демонстрирует аномальную фазовую стабильность [3–6]. С другой стороны, в системе Fe–Cr существует широкая область несмешиваемости, внутри которой сплав распадается на фазы с высоким и низким содержанием хрома [3, 7], что может вызывать охрупчивание стали [8].

Для сохранения и улучшения эксплуатационных свойств сплава используют добавки легирующих элементов Ni, Mn, Mo, Co и др. Так, трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Co демонстрирует высокую коррозионную стойкость, пластичность и термическую стабильность магнитных свойств. При этом высокие магнитные свойства этого сплава достигаются в высокодисперсном состоянии, которое формируется в результате спинодального распада однородного состояния на ферромагнитную фазу α_1 , обедненную Cr, и парамагнитную фазу α_2 , обогащенную Cr [9].

Для выбора оптимального состава и режимов термообработки, обеспечивающих требуемые свойства сплавов, необходимо глубокое понимание фи-

зических механизмов, определяющих формирование и стабильность их структурного состояния. Энтальпия смешения сплава Fe–Cr в пара- и ферромагнитном состояниях была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в работах [4, 10, 11]. Было показано, что энергия смешения бинарного сплава Fe–Cr существенно зависит от концентрации хрома. По данным первопринципных расчетов, при переходе от пара- к ферромагнитному состоянию энтальпия смешения возрастает примерно в 1.5 раза (при концентрации хрома 50%), а при концентрации хрома менее 10%, напротив, снижается и становится отрицательной [4, 10]. Как было показано в работе [12], аномальное поведение энтальпии смешения может быть объяснено в рамках модели, учитывающей температурную зависимость магнитного вклада.

Таким образом, теория распада в системе Fe–Cr должна учитывать магнитные и решеточные степени свободы, а также их взаимное влияние. В результате эффективные потенциалы межатомных взаимодействий (а значит, энергия смешения и температура Кюри) должны зависеть от концентрации компонент. Кроме того, необходимо принимать во внимание ближний магнитный порядок при температуре выше температуры Кюри (см. обсуждение в [13]) и вклад магнитной

энтропии, который не является пренебрежимо малым [14].

На данный момент отсутствует последовательная теория, учитывающая перечисленные особенности сплава. Взаимное влияние магнитного и химического упорядочения в бинарных сплавах в рамках феноменологического подхода активно обсуждали в ряде работ (см. обзорную статью [15]). Предложенные подходы позволили рассмотреть качественные особенности взаимодействия между магнитной и химической подсистемами, но оказались недостаточными для количественного описания термодинамики рассматриваемых сплавов.

В последнее время теоретические представления о распаде сплавов, содержащих магнитные компоненты, получили дальнейшее развитие [13, 16–19] благодаря появлению новых экспериментальных данных и результатов первопринципных расчетов. В [16] обсуждается роль магнетизма в распаде сплавов Fe–Cr. В работах [17, 18] использование метода магнитных кластерных разложений позволило предложить последовательный подход к описанию термодинамики и кинетики распада сплава Fe–Cr. В [19] было обращено внимание, что использование рассчитанных *ab initio* энергий смешения приводит к значительному завышению температуры распада. Для решения этой проблемы авторы [19] предложили использовать концентрационно-зависящую энергию смешения, что позволило получить кривую растворимости в согласии с экспериментом. Переход к зависящим от концентрации взаимодействиям использовали также в работе [13] для описания распада в бинарном сплаве с одним магнитным компонентом (ОЦК-FeCu).

Следует отметить, что граница двухфазной области сплава ОЦК-FeCr при повышенных температурах успешно вычисляется [20] методами теоретической термодинамики, реализованными в CALPHAD, однако до сих пор остается дискуссионным вопрос о ненулевой растворимости хрома в пределе $T = 0$ К [21], где экспериментальные данные крайне противоречивы.

В данной работе мы формулируем модель распада сплава с двумя магнитными компонентами, которая устраняет недостатки предшествующих подходов и учитывает магнитные вклады в энтальпию и энтропию системы. Параметризация модели выполнена с использованием результатов первопринципных расчетов. Мы показываем, что учет концентрационной зависимости эффективных взаимодействий и обменных параметров критически важен для корректного описания фазовых равновесий в системе Fe–Cr.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ СПЛАВА С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Энтальпия смешения сплава имеет вид:

$$H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\}) = H(T, \{c_\alpha\}) - E_\alpha^{\text{pure}}(T)c_\alpha, \quad (1)$$

где $H(T, \{c_\alpha\})$ – энтальпия сплава, $E_\alpha^{\text{pure}}(T)$ и c_α – энергия чистого компонента α и его атомная концентрация, $\alpha = \{\text{Fe}, \text{Cr}\}$. Здесь и далее для краткости принимаем, что по повторяющимся индексам в произведениях производится суммирование.

Представим $H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\})$ в виде суммы парамагнитного (PM) и магнитного вкладов:

$$H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\}) = H_{\text{mix}}^{\text{PM}}(\{c_\alpha\}) + H_{\text{mix}}^{\text{magn}}(T, \{c_\alpha\}). \quad (2)$$

Энтальпию смешения в PM состоянии примем в соответствии со стандартной моделью регулярного твердого раствора [22]:

$$H_{\text{mix}}^{\text{PM}} = -v_{\text{FeCr}}^{\text{PM}} c_{\text{Cr}} c_{\text{Fe}}, \quad (3)$$

где $v_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$ – энергия смешения компонент в PM состоянии.

Магнитный вклад в энтальпию смешения запишем в гейзенберговском виде:

$$H_{\text{mix}}^{\text{magn}} = J_{\alpha\alpha}^0 Q_{\alpha\alpha}^0 c_\alpha - J_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} c_\alpha^2 - 2J_{\text{FeCr}} Q_{\text{FeCr}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Cr}}, \quad (4)$$

где J_{FeCr} – магнитная обменная энергия между атомами Fe и Cr, зависящая от локальных концентраций компонентов; $Q_{\alpha\beta} = \langle \mathbf{m}_\alpha \mathbf{m}_\beta \rangle / (|m_\alpha| |m_\beta|)$ – коррелятор магнитных моментов ближайших соседей атомов сорта α и β ; $J_{\alpha\alpha}^0 = J_{\alpha\alpha}(c_\alpha = 1)$, $Q_{\alpha\alpha}^0 = Q_{\alpha\alpha}(T, c_\alpha = 1)$. Заметим, что в силу определения величина коррелятора изменяется в пределах $-1 < Q_{\alpha\beta} < 1$, а абсолютные значения магнитных моментов включены в определение обменных энергий $J_{\alpha\beta}$. Одним из возможных обобщений используемого здесь метода среднего поля [23] является кластерное разложение [24]; его распространение на случай сплава с магнитными компонентами (magnetic cluster expansion, MCA) рассматривали в работах [25, 26]. Здесь мы ограничимся приближением среднего поля, однако эффективные взаимодействия в сплаве будем считать зависящими от локальной концентрации.

Линейные по концентрациям калибровочные вклады в формуле (4) не оказывают влияния ни на термодинамику, ни на кинетику превращений, но обеспечивают согласие формул с определением “энтальпии смешения” (1). Они соответствуют магнитным энергиям чистых компонентов, взятых в соответствующих пропорциях. Заметим, что немагнитные части энергий чистых компонентов вошли в определение $H_{\text{mix}}^{\text{PM}}$ (3).

Далее упростим (2)–(4) подстановкой вида $c_{Fe}^2 = c_{Fe}(1 - c_{Cr})$. В результате имеем:

$$H_{mix} = -v_{FeCr}c_{Cr}c_{Fe} + J_{\alpha\alpha}^0 Q_{\alpha\alpha}^0 c_{\alpha} - J_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} c_{\alpha}, \quad (5)$$

где

$$v_{FeCr}(T) = v_{FeCr}^{PM} + J_{FeCr}^{mix}(T), \quad (6)$$

$$J_{FeCr}^{mix} = 2J_{FeCr} Q_{FeCr} - J_{FeFe} Q_{FeFe} - J_{CrCr} Q_{CrCr}. \quad (7)$$

Корреляторы спинов $Q_{\alpha\alpha}$ вычислим, используя модель Огучи, которую применяют для описания ближнего магнитного порядка в ферро- и антиферромагнетиках, состоящих из атомов одного сорта [14, 27]. В этом подходе используется приближение парных кластеров, в котором взаимодействие каждого спина с одним из соседей учитывается точно, а взаимодействие с остальными $z - 1$ спинами заменяется эффективным полем Вейса (z – координационное число). Здесь мы обобщаем модель Огучи на случай сплава и принимаем, что коррелятор спинов связан с полем Вейса, действующим на выделенную пару спинов:

$$Q_{\alpha\alpha} = \frac{(2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}] + 1) - 3\exp[-2j_{\alpha\alpha}]}{(2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}] + 1) + \exp[-2j_{\alpha\alpha}]}, \quad (8)$$

$$h_W^{(\alpha)} = H_W^{(\alpha)}/kT, \quad j_{\alpha\alpha} = J_{\alpha\alpha}/(zkT), \quad (9)$$

где $H_W^{(\alpha)}$ – поле Вейса вокруг атома сорта α . В данной работе мы ограничиваемся анализом состояний сплава FeCr существенно выше температуры Нееля хрома $T_N = 311$ К, полагая, что в этом случае ближний антиферромагнитный порядок отсутствует либо является пренебрежимо малым при любых концентрациях. Поэтому эффективные поля Вейса вокруг атомов каждого из сортов могут быть определены без учета различия магнитных подрешеток:

$$\frac{z}{z-1} H_W^{(\alpha)} = J_{\alpha\beta} c_{\beta} \sigma_{\beta}, \quad (10)$$

где σ_{α} – среднее значение приведенного магнитного момента ($0 < \sigma_{\alpha} < 1$) атома сорта α , соответствующее заданным локальным концентрациям компонентов и зависящее от температуры. Формула (10) пренебрегает соответствующими парными корреляциями, так что величины σ_{α} можно считать независимыми от того, вокруг атома какого сорта они вычислены. Величины σ_{α} определяются из системы трансцендентных уравнений:

$$\sigma_{\alpha}(T) = \frac{2\text{sh}[h_W^{(\alpha)}]}{\exp[-2j_{\alpha\alpha}] + 1 + 2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}]}. \quad (11)$$

Используя формулы (8)–(11), можно найти $Q_{\alpha\alpha}$, однако значения корреляторов спинов разных сортов $Q_{\alpha\beta}$ остаются неопределенными. Заметим, что

если пренебречь различием ближнего и дальнего магнитного порядка (что является адекватным приближением ниже температуры Кюри), $Q_{\alpha\beta}$ и σ_{α} связаны очевидным образом:

$$Q_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha}^2, \quad Q_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}. \quad (12)$$

В этом случае

$$Q_{\alpha\beta} = \text{sign}(\sigma_{\alpha})\text{sign}(\sigma_{\beta})\sqrt{|Q_{\alpha\alpha}Q_{\beta\beta}|}. \quad (13)$$

Разумно предположить, что формула (13) является разумным приближением для $Q_{\alpha\beta}$ даже в том случае, когда величины $Q_{\alpha\alpha}$ рассчитаны с учетом ближнего магнитного порядка выше температуры Кюри.

Из формул (6)–(13) следует, что в рамках рассматриваемой модели магнетизм приводит прежде всего к изменению энергии смещения $v_{\alpha\beta}$, причем последняя оказывается зависящей от температуры и концентраций компонентов в силу принятой формы корреляторов (8), (12) с полями Вейса (10).

Далее определим свободную энергию смешения, которая кроме энтальпии смешения (5) включает вклады конфигурационной энтропии S_{mix}^{conf} и магнитной энтропии S_{mix}^{magn} :

$$G_{mix}(T, \{c_{\alpha}\}) = G_{mix}^{PM} + G_{mix}^{magn}; \quad (14)$$

$$G_{mix}^{PM} = H_{mix}^{PM} - TS_{mix}^{conf}; \quad (15)$$

$$G_{mix}^{magn} = H_{mix}^{magn} - TS_{mix}^{magn}. \quad (16)$$

Конфигурационную энтропию определим в рамках модели регулярного твердого раствора:

$$S_{mix}^{conf} = -kc_{\alpha} \ln c_{\alpha}. \quad (17)$$

Для учета вклада магнитной энтропии используем подход [14, 28], в котором свободная энергия вычисляется из энтальпии с привлечением теоремы Гелмана–Фейнмана. В результате имеем:

$$G_{mix}^{magn} = c_{\alpha} \int_0^{J_{\alpha\alpha}^0} Q_{\alpha\alpha}^0 dJ_{\alpha\alpha} - c_{\alpha} \int_0^{J_{\alpha\alpha}} Q_{\alpha\alpha} dJ_{\alpha\alpha} - c_{Cr}c_{Fe} J_{FeCr}^{mix}, \quad (18)$$

$$I_{\alpha\beta}^{mix} = 2 \int_0^{J_{\alpha\beta}} Q_{\alpha\beta} dJ_{\alpha\beta} - \int_0^{J_{\alpha\alpha}} Q_{\alpha\alpha} dJ_{\alpha\alpha} - \int_0^{J_{\beta\beta}} Q_{\beta\beta} dJ_{\beta\beta}. \quad (19)$$

Существенно выше температуры Кюри, когда корреляция соседних спинов пренебрежимо мала, из (18) имеем $G_{mix}^{magn} \approx 0$, а выражение (14) сводится к свободной энергии смешения бинарного сплава в стандартной модели регулярного твердого раствора [22].

Таблица 1. Параметры модели (в эВ/ат.), полученные подгонкой энтальпии смешения к *ab initio* расчетам [10]

c_{Cr}	H_{mix}^{PM}	v_{FeCr}^{PM}	H_{mix}^{FM}	v_{FeCr}^{FM}	$J_{FeCr}^{mix(FM)} = v_{FeCr}^{FM} - v_{FeCr}^{PM}$	$J_{FeCr} = -(J_{FeCr}^{mix(FM)} + J_{FeFe} + J_{CrCr})/2$
0.5	0.070	-0.28	0.095	-0.38	-0.10	-0.01

3. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

3.1. Приближение независящих от концентраций параметров

Для чистого компонента α обменная энергия связана с температурой Кюри соотношением $kT_C^{(\alpha)}(c_\alpha = 1) = qJ_{\alpha\alpha}$ [29]. Согласно результатам первопринципных расчетов, обменная энергия в чистом железе равна $J_{FeFe} = 0.18$ эВ/ат. [30]. Отсюда, учитывая экспериментально известное значение температуры Кюри, $T_C^{(Fe)} = 1043$ К, получаем значение поправочного коэффициента $q \approx 0.5$.

Величину J_{CrCr} определим, следуя [11] и полагая, что для температуры Нееля хрома справедливо аналогичное соотношение, $kT_N = -qJ_{CrCr}$. Отсюда с учетом экспериментального значения $T_N = 311$ К, имеем $J_{CrCr} = -0.054$ эВ/ат.

Оставшиеся неизвестные v_{FeCr}^{PM} , J_{FeCr} определим, используя результаты первопринципных расчетов энтальпии смешения [10] в пара- ($Q_{\alpha\beta} = 0$) и ферромагнитном состояниях и формулы (6), (7). Сначала, принимая концентрации компонент Fe и Cr равными 0.5 и $Q_{\alpha\beta} = 0$ в парамагнитном состоянии, находим v_{FeCr}^{PM} . Затем для ферромагнитного состояния, учитывая определенные выше величины $J_{\alpha\alpha}$, находим J_{FeCr} . Для этого в формуле (7) в качестве $Q_{\alpha\beta}$ должны быть взяты значения соответствующих корреляторов при $T = 0$ К. В этом случае $Q_{FeFe} = 1$. Известно, что коррелятор Q_{CrCr} при $T = 0$ К изменяет знак при некоторой концентрации хрома [16]. При низкой концентрации хрома спины хрома ориентируются противоположно спинам железа ($Q_{FeCr} = -1$), и, следовательно, оказываются сонаправлены относительно друг друга, так что $Q_{CrCr} = 1$. Полученные результаты оценок приведены в табл. 1. Заметим, что при высокой концентрации хрома сплав становится антиферромагнитным и $Q_{CrCr} = -1$, что не учитывается в данном приближении.

Из сравнения с экспериментальными данными следует, что значение v_{FeCr}^{PM} завышено (по абсолютной величине), что может быть связано, с неучтенным вкладом колебательной энтропии в свободную энергию сплава. Согласно [11, 31], энергия смешения сплава Fe–Cr описывается эмпирической формулой

$$v_{FeCr}^{(exp)} = -0.26(1 - 0.000467T) \text{ (эВ/ат.)}. \quad (20)$$

Отсюда получаем в ферромагнитном состоянии ($T = 0$ К) $v_{FeCr}^{FM(exp)} = -0.26$ эВ/ат., а в парамагнитном состоянии ($T \sim 1200$ К) $v_{FeCr}^{PM(exp)} = -0.11$ эВ/ат.

Заметим, что положение купола двухфазной области в модели регулярного твердого раствора [22] определяется соотношением:

$$kT_{binod} = v_{FeCr}^{PM}(1 - c_{Cr})/\ln[c_{Cr}/(1 - c_{Cr})], \quad (21)$$

так что при выборе $v_{FeCr}^{PM} = -0.11$ эВ/ат. получаем $T_{binod} \sim 650$ К, в то время как вершина купола двухфазной области $\alpha_1 + \alpha_2$ на фазовой диаграмме сплава Fe–Cr в отсутствие упорядоченной σ -фазы [7, 32] находится при $T_{binod} \sim 800$ К. Логично допустить, что повышение температуры распада на 150–200 градусов по сравнению с оценкой, основанной на v_{FeCr}^{PM} , обусловлено наличием магнитного порядка, который при этой температуре является существенным. Далее мы используем эмпирическое значение $v_{FeCr}^{PM} = -0.11$ эВ/ат., в то время как остальные параметры берутся из табл. 1. Энтальпия смешения сплава FeCr в приближении независящих от концентраций параметров показана пунктирными линиями на рис. 1. Видно, что рассматриваемое приближение хорошо описывает парамагнитное состояние, но не воспроизводит особенности поведения H_{mix} при малых концентрациях хрома в ферромагнитном состоянии.

3.2. Концентрационная зависимость энергий смешения и магнитных обменных энергий

Приближение независящих от концентраций энергетических параметров не позволяет учесть смену знака энергии смешения при пониженных температурах в области концентраций хрома менее 10%, благодаря чему разбавленный сплав Fe–Cr должен оставаться устойчивым при низких температурах [4, 10, 11].

В работе [10] энтальпия смешения H_{mix} системы Fe–Co–Cr рассчитана методом ЕМТО-СРА в пара- и ферромагнитном состояниях для произвольных концентраций компонент. Этих данных недостаточно для параметризации представленной модели, так как для определения H_{mix} на промежуточных температурах должны быть известны все $J_{\alpha\beta}$ (см. формулу (7)). В работе [33] значения обменных энергий J_{FeFe} , J_{CrCr} , J_{FeCr} рассчитаны

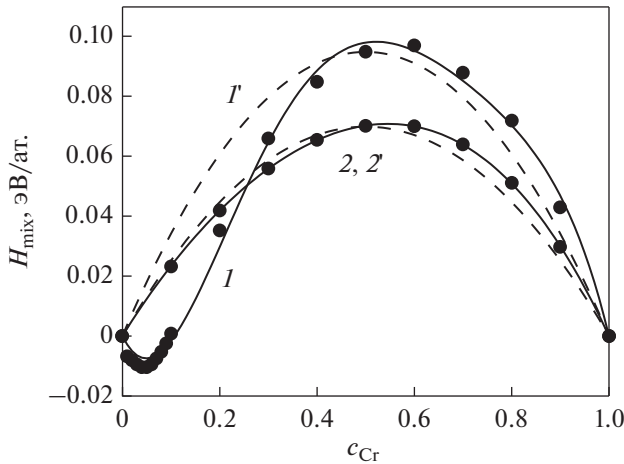


Рис. 1. Энтальпия смешения бинарного сплава FeCr в ферро- (1) парамагнитном (2) состоянии как функция концентрации хрома. Кружками обозначены результаты *ab initio* расчета [10], сплошные линии соответствуют аппроксимации расчетных данных полиномами (22), пунктирные линии 1', 2' построены в приближении независимых от концентраций параметров (табл. 1).

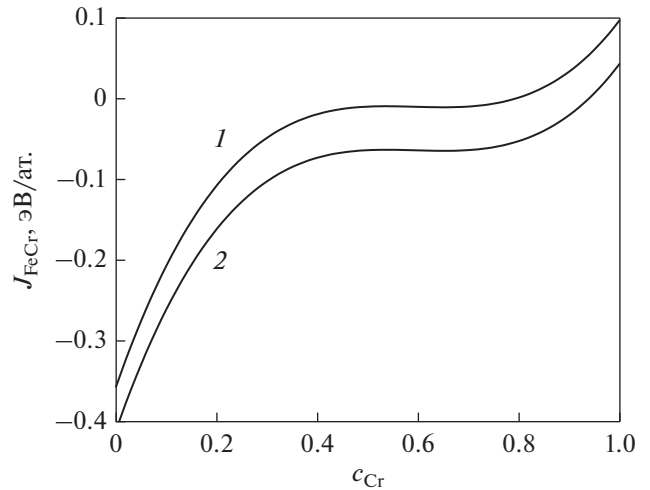


Рис. 2. Обменная энергия $J_{\text{FeCr}}(c_{\text{Cr}})$ на основе данных первопринципных расчетов [10] и формулы (27) при выборе $Q_{\text{CrCr}} = 1$ (кривая 1) и $Q_{\text{CrCr}} = -1$ (кривая 2).

при концентрации хрома менее 30 ат. %, однако неизвестно их поведение при больших концентрациях. Мы ограничимся приближением, в котором $J_{\alpha\alpha}$ не зависит от концентрации компонент. В пользу такого упрощения свидетельствует тот факт, что зависимость J_{FeCr} от концентрации хрома более сильно выражена по сравнению с J_{CrCr} и особенно по сравнению с J_{FeFe} [33]. Предлагаемую далее параметризацию следует понимать как переход к эффективной обменной энергии J_{FeCr} , которая содержит в себе неучтенную концентрационную зависимость обменных энергий.

Результаты первопринципных расчетов [10] для энтальпии смешения сплава Fe–Cr в ферро- и парамагнитном состояниях аппроксимируем полиномами вида $A_n^{\text{FM(PM)}} c_{\alpha}^{n-1}$ (см. рис. 1), где n принимает значения от 1 до 4:

$$H_{\text{mix}}^{\text{FM(PM)}} = A_n^{\text{FM(PM)}} c_{\text{Cr}}^{n-1} c_{\text{Cr}} (1 - c_{\text{Cr}}) \quad (22)$$

с коэффициентами $A_n^{\text{FM(PM)}}$ (эВ/ат.):

$$\mathbf{A}^{\text{FM}} = (-0.33, 3.68, -6.28, 3.60), \quad (23)$$

$$\mathbf{A}^{\text{PM}} = (0.26, -0.03, 0.15, -0.03). \quad (24)$$

Из уравнения (22) имеем:

$$V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}} = B_n c_{\text{Cr}}^{n-1}, \quad (25)$$

где $B_n = -A_n^{\text{PM}}$. Для согласования с эмпирическими данными примем $B_1 = -0.0917$ эВ/ат., что соответствует внесению поправки (той же величине,

что и в разд. 3.1) в нулевой по концентрации хрома вклад в энергию $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$.

Магнитный вклад в энергию смешения в ферромагнитном состоянии

$$J_{\text{FeCr}}^{\text{mix(FM)}} = (A_{n1}^{\text{PM}} - A_{n1}^{\text{FM}}) c_{\text{Cr}}^{n-1}. \quad (26)$$

Наконец, обменная энергия разноименных атомов вычисляется с использованием формулы (7) при $T = 0$ К. Поскольку предлагаемая модель не учитывает антиферромагнитный фазовый переход при $T_N = 311$ К, как и в предыдущем разделе для расчета J_{FeCr} является предпочтительным выбор $Q_{\text{FeFe}} = 1$, $Q_{\text{CrCr}} = 1$, $Q_{\text{FeCr}} = -1$, что позволяет наиболее адекватно описать поведение J_{FeCr} при небольших концентрациях хрома. В результате имеем:

$$J_{\text{FeCr}} = -\left(J_{\text{FeCr}}^{\text{mix(FM)}} + J_{\text{FeFe}} + J_{\text{CrCr}}\right)/2. \quad (27)$$

На рис. 2 приведены результаты расчета J_{FeCr} при выборе $Q_{\text{CrCr}} = 1$ (кривая 1) и $Q_{\text{CrCr}} = -1$ (кривая 2). Можно видеть, что концентрационная зависимость J_{FeCr} оказывается весьма сильной, так что при анализе роли магнетизма в распаде пренебрегать ею недопустимо. При этом выбор значения Q_{CrCr} в целом незначительно сказывается на величине и качественном поведении J_{FeCr} .

3.3. Температурные зависимости $Q_{\alpha\alpha}$

На рис. 3 представлены температурные зависимости корреляторов $Q_{\alpha\alpha}$ и соответствующих средних значений приведенных магнитных моментов σ_{α} , построенные по формулам (8), (11) с учетом концентрационной зависимости J_{FeCr} (рис. 2) при различном составе сплава. Общей особенностью

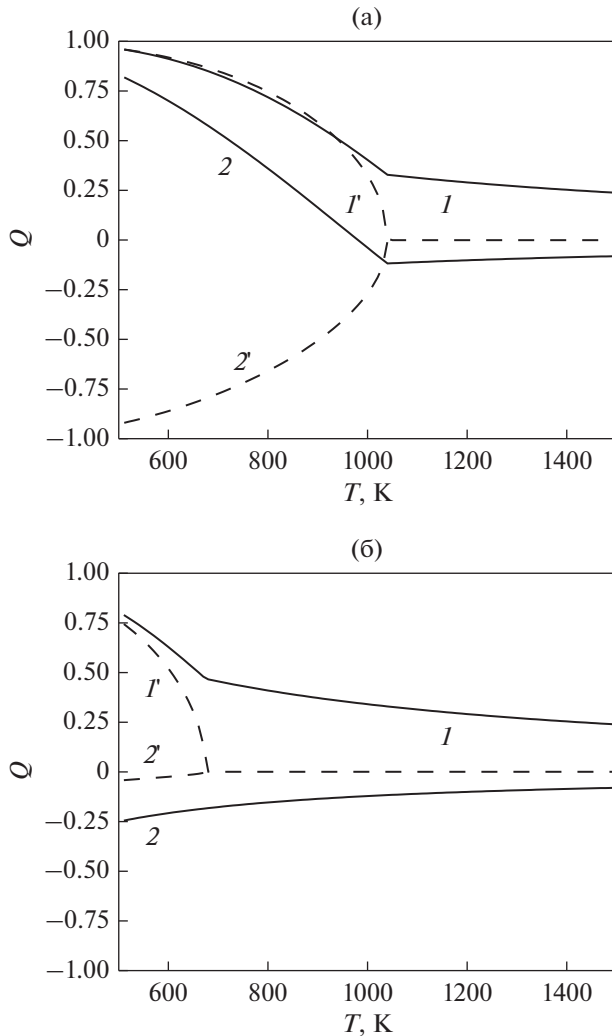


Рис. 3. Температурные зависимости корреляторов Q_{FeFe} (1), Q_{CrCr} (2) и соответствующие средние значения приведенных магнитных моментов σ_{Fe} (1'), σ_{Cr} (2') при $c_{Cr} = 0.1$ (а), $c_{Cr} = 0.4$ (б).

оказывается тот факт, что подсистемы атомов двух сортов имеют общую температуру Кюри T_C (при которой достигается $\sigma_\alpha = 0$). При $T = T_C$ корреляторы $Q_{\alpha\alpha}$ имеют точку излома, и при $T > T_C$ остаются отличными от нуля, что соответствует сохранению ближнего магнитного порядка. Коррелятор Q_{CrCr} положителен при низких температурах и невысоких концентрациях хрома (рис. 3а, кривая 2), и отрицателен в остальных случаях. При этом приведенные магнитные моменты хрома σ_{Cr} и железа σ_{Fe} направлены противоположно в любом случае (ср. кривые 1' и 2' на рис. 3).

4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ СПЛАВА Fe–Cr

Границы области фазовой неустойчивости определяются из системы уравнений, описыва-

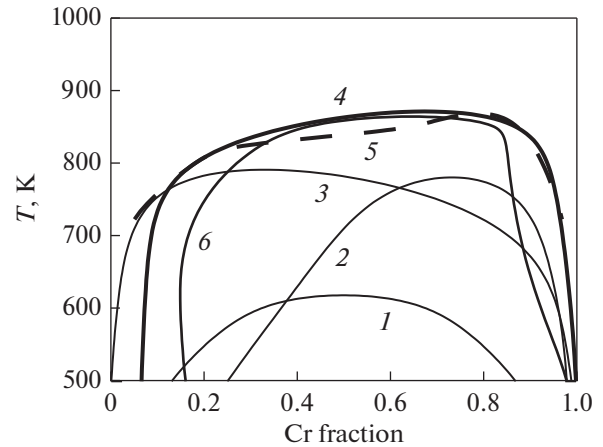


Рис. 4. Кривая растворимости бинарного сплава Fe–Cr: 1 – в отсутствие магнитного вклада в свободную энергию, при независимой от концентрации энергии смешения ($v_{FeCr} = -0.11$ эВ/ат.); 2 – в отсутствие магнитного вклада, с зависящей от концентрации энергией смешения; 3 – в приближении независимых от концентраций энергетических параметров; 4 – с учетом зависимости энергетических параметров от концентраций компонентов; 5 – экспериментальная кривая растворимости по данным [34]; 6 – рассчитанная спиновальная кривая с учетом концентрационной зависимости параметров.

ющей равенство химических потенциалов компонент в образующихся фазах (условие фазового равновесия) [22]:

$$\left. \frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_\alpha} \right|_{(1)} = \left. \frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_\alpha} \right|_{(2)} = \frac{G_{\text{mix}}^{(2)} - G_{\text{mix}}^{(1)}}{c_\alpha^{\text{equiv}(2)} - c_\alpha^{\text{equiv}(1)}}. \quad (28)$$

На рис. 4 приведены результаты расчета кривой растворимости бинарного сплава Fe–Cr в различных рассмотренных выше приближениях (кривые 1–4) в сравнении с экспериментальными данными (кривая 5). Для корректного сравнения с экспериментом, при анализе распада твердого раствора $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ исключается из рассмотрения упорядоченная σ -фаза и связанные с ней двухфазные области $\alpha_1 + \sigma$ и $\alpha_2 + \sigma$ на диаграмме.

Наилучшее согласие с экспериментом достигается при учете концентрационной зависимости параметров (кривая 4). При температурах ниже 700 К модель предсказывает аномальное повышение растворимости хрома, обусловленное сменой знака энергии смешения. Последний факт не имеет надежного экспериментального подтверждения [21], потому что известные экспериментальные данные относятся к более высоким температурам (кривая 5), и становятся крайне противоречивыми при пониженных температурах.

Для понимания морфологических особенностей выделений, формирующихся при распаде сплава, полезно также рассмотреть спиноваль

(рис. 4, кривая б), которая ограничивает сверху область абсолютной неустойчивости однородного состояния. Согласно определению [22], внутри спинодальной области свободная энергия сплава является выпуклой функцией концентрации:

$$\frac{\partial^2 G_{\text{mix}}(c_{\text{Cr}})}{\partial c_{\text{Cr}}^2} < 0, \quad (29)$$

так что сплав оказывается неустойчив относительно флуктуаций состава. Между спинодалью и кривой растворимости распад может реализоваться после инкубационного периода, по механизму зарождения и роста выделений. Хотя в реальном сплаве переход от режима абсолютной неустойчивости к режиму зарождения и роста выделений при вариации температуры или состава реализуется плавно, без физически выделенной линии [35], спинодаль является ясным качественным ориентиром, позволяющим оценить склонность однородного сплава к распаду. Спинодаль, построенная в рамках развиваемой модели (рис. 4, кривая б), оказывается достаточно близка к спинодали, найденной экспериментально [36].

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложена последовательная модель для описания распада сплава с двумя магнитными компонентами, которая представляет собой обобщение теории регулярных растворов с учетом концентрационной зависимости энергий смешения и обменных параметров. В отличие от предложенных ранее подходов (см. обсуждение в [15]), мы учитываем различие в поведении корреляционных функций магнитных моментов атомов разных сортов. Последнее особенно важно для сплава FeCr, где корреляционные функции Q_{FeFe} и Q_{FeCr} имеют разный знак, что делает недопустимым использование приближения вида $Q_{\text{off}} = Q$. Кроме того, модель учитывает ближний магнитный порядок выше температуры Кюри, что является необходимым для корректного описания предела растворимости в сплавах с магнитными компонентами [13].

Для определения вклада магнитной энтропии в свободную энергию сплава мы использовали теорему Гелмана–Фейнмана [28]. В предложенной модели этот вклад является несущественным при малых концентрациях примеси (<5 ат. %), однако становится важным при анализе условий устойчивости однородного сплава при больших концентрациях.

Параметризация модели была выполнена с использованием результатов первопринципных расчетов [10, 11, 33]. Однако использование рассчитанного значения энергии смешения $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$ привело бы к завышению стартовой температуры распада примерно вдвое; аналогичный вывод был сделан также в работе [19]. Можно предположить,

что причиной этого является неучтенный вклад колебательной энтропии в свободную энергию сплава, роль которой в системе Fe–Cr может быть велика [37]. В рамках развиваемой модели вклад колебательной энтропии был обеспечен переходом к эффективному значению параметра $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$, согласованному с экспериментальными данными.

Полученные границы растворимости и спинодального распада в системе Fe–Cr (рис. 4) находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными [34, 36]. При этом корректный учет магнитных вкладов в свободную энергию, а также концентрационной зависимости параметров модели оказался необходимым для корректного описания поведения рассматриваемой системы. Следует отметить, что последнее обстоятельство является особенно существенным для сплавов с магнитными компонентами, поскольку энергия взаимодействия между атомами Cr зависит от магнитного состояния, которое, в свою очередь, изменяется с концентрацией легирующего элемента.

Хотя из первопринципных расчетов и представленных на рис. 4 результатов следует вывод об аномальной устойчивости сплава Fe–Cr при малом содержании хрома [4–6], имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные не обнаруживают такой тенденции [21]. Большинство экспериментов выполнено при $T > 500$ К, и использование этих данных для пониженных температур носит характер экстраполяции [21]. Поэтому вопрос о растворимости хрома в железе в пределе низких температур остается дискуссионным и требует дальнейшего развития модели.

6. ВЫВОДЫ

Для описания процессов распада в системе ОЦК–FeCr с использованием результатов первопринципных расчетов сформулирована последовательная модель, учитывающая конфигурационный и магнитный вклад в свободную энергию сплава. Рассчитанные границы растворимости и спинодальной неустойчивости Fe–Cr хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Показано, что аномальное поведение энергии смешения и предела растворимости хрома при пониженных температурах связано с концентрационной зависимостью обменной Fe–Cr-энергии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” АААА-А18-118020190116-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porollo S. I., Dvoriashin A. M., Vorobyev A. N., Konobeev Yu. V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa // J. Nucl. Mater. 1998. V. 256. P. 247–253.

2. *Garner F., Toloczko M.B., Sencer B.H.* Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 276. P. 123–142.
3. *Williams R.O., Paxton H.W.* The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500°C // *J. Iron Steel Institute.* March 1957. P. 358–374.
4. *Olsson P., Abrikosov I.A., Wallenius J.* Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. 104416 (8 p.).
5. *Klaver T.P.C., Drautz R., Finnis M.W.* Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. 094435 (11 p.).
6. *Ruban A.V., Korzhavyi P.A., Johansson B.* First-principles theory of magnetically driven anomalous ordering in bcc Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. 094436 (8 p.).
7. *Xiong W., Hedström P., Selleby M., Odqvist J., Thuvander M., Chen Q.* An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero Kelvin coupled with key experiments // *Calphad.* 2011. V. 35. P. 355–366.
8. *Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G.* Special Steels. Moscow, Mosk. Inst. Stali i Splavov, Moscow, 1999.
9. *Stoner E.C., Wohlfarth C.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philos. Trans. Roy. Soc. A.* 1948. V. 240. P. 599–642.
10. *Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A.* Spinodal decomposition in ternary Fe–Cr–Co system // *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 695. P. 250–256.
11. *Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A.* Calculation of the Energy of Mixing for the Fe–Cr Alloys by the First-Principles Methods of Computer Simulation // *Phys. Met. Metall.* 2007. V. 103. P. 83–87.
12. *Mirzaev D.A., Mirzoev A.A.* Magnetic component of mixing enthalpy for BCC Fe–Cr alloys: ab initio based model // *J. Phys.: Conference Series.* 2019. V. 1389. 012007 (5 p.).
13. *Разумов И.К., Шмаков И.Г.* Модель распада сплава Fe–Cu с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 6. С. 1031–1039.
14. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Towards the ab initio Based Theory of Phase Transformations in Iron and Steel // *Phys. Met. Metal.* 2017. V. 118. № 4. P. 362–388.
15. *Inden G.* The Mutual Influence of Magnetic and Chemical Ordering // *MRS Proceedings.* 1982. V. 19. P. 175–188.
16. *Kuronen A., Granroth S., Heinonen M.H., Perälä R.E., Kilpi T., Laukkanen P., Lång J., Dahl J., Punkkinen M.P.J., Kokko K., Ropo M., Johansson B., Vitos L.* Segregation, precipitation, and α – α' phase separation in Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. 214113 (16 p.).
17. *Nguyen-Manh D., Lavrentiev M.Yu., Dudarev S.L.* The Fe–Cr system: atomistic modelling of thermodynamics and kinetics of phase transformations // *C. R. Physique.* 2008. V. 9. P. 379–388.
18. *Chapman J.B.J., Ma P.W., Dudarev S.L.* Dynamics of magnetism in Fe–Cr alloys with Cr clustering // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. 184413 (16 p.).
19. *Levesque M., Martinez E., Fu C.-C., Nastar M., Soisson F.* Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. 184205 (11 p.).
20. *Xiong W., Selleby M., Chen Q., Odqvist J., Du Y.* Evaluation of Phase Equilibria and Thermochemical Properties in the Fe–Cr system // *Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sci.* 2010. V. 35. P. 125–152.
21. *Xiong W., Odqvist J., Hedström P., Selleby M., Thuvander M., Chen Q.* An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments // *CALPHAD.* 2011. V. 35. P. 355–366.
22. *Кристьян Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
23. *Strečka J., Jaščur M.* A brief account of the Ising and Ising-like models: mean-field, effective-field and exact results // *Acta Phys. Scovaca.* 2015. V. 65. № 4. P. 235–367.
24. *Sanchez J.M.* Generalized cluster description of multi-component systems // *Physica A.* 1984. V. 128. P. 334–350.
25. *Lavrentiev M.Yu., Dudarev S.L., and Nguyen-Manh D.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 386–388. P. 22–25.
26. *Lavrentiev M.Yu., Wrobel J.S., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L., Ganchenkova M.G.* Magnetic cluster expansion model for random and ordered magnetic face-centered cubic Fe–Ni–Cr alloys // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. 043902 (8 p.).
27. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
28. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Effect of magnetism on kinetics of γ – α transformation and pattern formation in iron // *J. Physics: Condensed Matter.* 2013. V. 25. № 13. 135401 (8 p.).
29. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
30. *Wang Y., Hou H., Yin J., Hu S., Liu X., Xue F., Henager C.H. Jr, Wang J.* The magnetic effects on the energetic landscape of Fe–Cu alloy: A model Hamiltonian approach // *Comp. Mater. Sci.* 2018. V. 145. P. 163–173.
31. *Kirchner G., Nishizawa T., Uhrenius B.* The distribution of chromium between ferrite and austenite and the thermodynamics of the α/γ equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems // *Metall. Trans.* 1973. V. 4. P. 167–174.
32. *Kaneko H., Homma M., Nakamura K.* Phase diagram of Fe–Cr–Co permanent magnet system // *IEEE Transactions on Magnetics.* 1977. V. MAG-13. № 5. P. 1325–1327.
33. *Ponomareva A.V., Ruban A.V., Mukhamedov B.O., Abrikosov I.A.* Effect of multicomponent alloying with Ni, Mn and Mo on phase stability of bcc Fe–Cr alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 150. P. 117–129.
34. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна, т. 2 / М.Л. Бернштейн и др. / Под общей ред. А.Г. Рахштадта и др. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 527 с.*
35. *Binder K.* Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion. *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. P. 341–349.
36. *Chandra D., Schwartz L.* Mössbauer effect study on the 475°C decomposition of Fe–Cr // *Metal. Trans.* 1971. V. 2. № 9. P. 511–519.
37. *Fultz B.* Vibrational thermodynamics of materials // *Progress in Mater. Sci.* 2010. V. 55. P. 247–352.