ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 11, с. 1111–1118

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 536.424.1

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

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

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУральский 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 Огучи, теорема Гелмана—Фейнмана

DOI: 10.31857/S0015323021110127

1. ВВЕДЕНИЕ

Бинарный сплав Fe—Cr является основой многих важных индустриальных 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 физических 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-Сг 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]). Прелложенные полхолы 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 K [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 вил:

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

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

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

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

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

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

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

Магнитный вклад в энтальпию смешения запишем в гейзенберговском виде:

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

где $J_{\rm FeCr}$ — 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 $c_{\text{Fe}}^2 = c_{\text{Fe}}(1 - c_{\text{Cr}})$. В результате имеем:

$$H_{\rm mix} = -v_{\rm FeCr} c_{\rm Cr} c_{\rm Fe} + J^0_{\alpha\alpha} Q^0_{\alpha\alpha} c_\alpha - J_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} c_\alpha, \qquad (5)$$

где

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

$$J_{\text{FeCr}}^{\text{mix}} = 2J_{\text{FeCr}}Q_{\text{FeCr}} - J_{\text{FeFe}}Q_{\text{FeFe}} - J_{\text{CrCr}}Q_{\text{CrCr}}.$$
 (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:

$$Q_{\alpha\alpha} = \frac{\left(2ch\left[h_{W}^{(\alpha)}\right] + 1\right) - 3exp\left[-2j_{\alpha\alpha}\right]}{\left(2ch\left[h_{W}^{(\alpha)}\right] + 1\right) + exp\left[-2j_{\alpha\alpha}\right]};$$
(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 $T_N = 311$ K, 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:

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

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 независящими от того, вокруг атома какого сорта они вычислены. Величины σ_{α} определяются из системы трансцендентных уравнений:

$$\sigma_{\alpha}(T) = \frac{2\mathrm{sh}\left[h_{W}^{(\alpha)}\right]}{\mathrm{exp}\left[-2j_{\alpha\alpha}\right] + 1 + 2\mathrm{ch}\left[h_{W}^{(\alpha)}\right]}.$$
 (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:

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

В этом случае

$$Q_{\alpha\beta} = \operatorname{sign}(\sigma_{\alpha})\operatorname{sign}(\sigma_{\beta})\sqrt{|Q_{\alpha\alpha}Q_{\beta\beta}|}.$$
 (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 смешения $v_{\alpha\beta}$, 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 $S_{\text{mix}}^{\text{conf}}$ и магнитной энтропии $S_{\text{mix}}^{\text{magn}}$:

$$G_{\min}\left(T, \{c_{\alpha}\}\right) = G_{\min}^{\text{PM}} + G_{\min}^{\text{magn}}; \qquad (14)$$

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

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

Конфигурационную энтропию определим в рамках модели регулярного твердого раствора:

$$S_{\rm mix}^{\rm conf} = -kc_{\alpha}\ln c_{\alpha}.$$
 (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:

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

$$I_{\alpha\beta}^{\rm mix} = 2\int_{0}^{J_{\alpha\beta}} Q_{\alpha\beta} dJ_{\alpha\beta} - \int_{0}^{J_{\alpha\alpha}} Q_{\alpha\alpha} dJ_{\alpha\alpha} - \int_{0}^{J_{\beta\beta}} Q_{\beta\beta} dJ_{\beta\beta}.$$
 (19)

Существенно выше температуры Кюри, когда корреляция соседних спинов пренебрежимо ма-

ла, из (18) имеем $G_{\text{mix}}^{\text{magn}} \approx 0$, а выражение (14) сводится к свободной энергии смешения бинарного сплава в стандартной модели регулярного твердого раствора [22].

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 11 2021

c _{Cr}	$H_{\rm mix}^{ m PM}$	v _{FeCr}	$H_{\rm mix}^{\rm FM}$	$v_{\rm FeCr}^{\rm FM}$	$J_{\rm FeCr}^{\rm mix(FM)} = v_{\rm FeCr}^{\rm FM} - v_{\rm FeCr}^{\rm PM}$	$J_{\rm FeCr} = -\left(J_{\rm FeCr}^{\rm mix(FM)} + J_{\rm FeFe} + J_{\rm CrCr}\right) / 2$
0.5	0.070	-0.28	0.095	-0.38	-0.10	-0.01

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

3. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

3.1. Приближение независящих от концентраций параметров

Для чистого компонента α обменная энергия связана с температурой Кюри соотношением $k T_{\rm C}^{(\alpha)}(c_{\alpha} = 1) = q J_{\alpha\alpha}$ [29]. Согласно результатам первопринципных расчетов, обменная энергия в чистом железе равна $J_{\rm FeFe} = 0.18$ эВ/ат. [30]. Отсюда, учитывая экспериментально известное значение температуры Кюри, $T_{\rm C}^{({\rm Fe})} = 1043$ K, 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 K, имеем $J_{CrCr} = -0.054$ эB/ат.

Оставшиеся неизвестные $v_{\rm FeCr}^{\rm PM}$, $J_{\rm FeCr}$ 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 $Q_{lphaeta}$ должны быть взяты значения соответствующих корреляторов при T = 0 К. В этом случае $Q_{\text{FeFe}} = 1$. Известно, что коррелятор Q_{CrCr} при T = 0 K изменяет знак при некоторой концентрации хрома [16]. При низкой концентрации хрома спины хрома ориентируются противоположно спинам железа ($Q_{\text{FeCr}} = -1$), 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^{PM}_{FeCr} 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

$$v_{\text{FeCr}}^{(\text{exp})} = -0.26 (1 - 0.000467T) (\Im B/\text{at.}).$$
 (20)

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

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

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

так что при выборе $v_{\rm FeCr}^{\rm PM} = -0.11$ эВ/ат. получаем $T_{\rm binod} \sim 650$ K, 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 $T_{\rm binod} \sim 800$ 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 $v_{\rm FeCr}^{\rm PM} = -0.11$ 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 $H_{\rm mix}$ 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 EMTO-CPA 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- (*I*) парамагнитном (*2*) состоянии как функция концентрации хрома. Кружками обозначены результаты *ab initio* расчета [10], сплошные линии соответствуют аппроксимации расчетных данных полиномами (22), пунктирные линии *I*', *2*' построены в приближении независящих от концентраций параметров (табл. 1).

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 $A_{ni}^{\text{FM}(\text{PM})} c_{\alpha}^{n-1}$ (см. рис. 1), где *n* принимает значения от 1 до 4:

$$H_{\rm mix}^{\rm FM(PM)} = A_n^{\rm FM(PM)} c_{\rm Cr}^{n-1} c_{\rm Cr} \left(1 - c_{\rm Cr}\right)$$
(22)

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

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

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

Из уравнения (22) имеем:

$$v_{\rm FeCr}^{\rm PM} = B_n c_{\rm Cr}^{n-1}, \qquad (25)$$

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 величи-



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

ны, что и в разд. 3.1) в нулевой по концентрации хрома вклад в энергию $v_{\rm FeCr}^{\rm PM}$.

Магнитный вклад в энергию смешения в ферромагнитном состоянии

$$J_{\text{FeCr}}^{\text{mix(FM)}} = \left(A_{nl}^{\text{PM}} - A_{nl}^{\text{FM}}\right) c_{\text{Cr}}^{n-1}.$$
 (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:

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

На рис. 2 приведены результаты расчета J_{FeCr} при выборе $Q_{\text{CrCr}} = 1$ (кривая *I*) 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

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 11 2021



Рис. 3. Температурные зависимости корреляторов $Q_{\text{FeFe}}(I), Q_{\text{CrCr}}(2)$ и соответствующие средние значения приведенных магнитных моментов σ Fe (*I*'), σ Cr (*2*') при $c_{\text{Cr}} = 0.1$ (a), $c_{\text{Cr}} = 0.4$ (6).

оказывается тот факт, что подсистемы атомов двух сортов имеют общую температуру Кюри $T_{\rm C}$ (при которой достигается $\sigma_{\alpha} = 0$). При $T = T_{\rm C}$ корреляторы $Q_{\alpha\alpha}$ имеют точку излома, и при $T > T_{\rm C}$ остаются отличными от нуля, что соответствует сохранению ближнего магнитного порядка. Коррелятор $Q_{\rm CrCr}$ положителен при низких температурах и невысоких концентрациях хрома (рис. 3а, кривая 2), и отрицателен в остальных случаях. При этом приведенные магнитные моменты хрома $\sigma_{\rm Cr}$ и железа $\sigma_{\rm Fe}$ направлены противоположно в любом случае (ср. кривые *l* 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 независящей от концентрации энергии смешения ($v_{FeCr} = -0.11 \text{ эB/ат.}$); 2 - в отсутствие магнитного вклада, с зависящей от концентрации энергией смешения; 3 - в приближении независящих от концентраций энергетических параметров; 4 - с учетом зависимости энергетических параметров от концентраций компонентов; 5 -экспериментальная кривая растворимости по данным [34]; 6 - рассчитанная спинодальная кривая с учетом концентрационной зависимости параметров.

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

$$\frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_{\alpha}}\Big|_{(1)} = \frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_{\alpha}}\Big|_{(2)} = \frac{G_{\text{mix}}^{(2)} - G_{\text{mix}}^{(1)}}{c_{\alpha}^{eqv(2)} - c_{\alpha}^{eqv(1)}}.$$
(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 спинодаль (рис. 4, кривая *6*), которая ограничивает сверху область абсолютной неустойчивости однородного состояния. Согласно определению [22], внутри спинодальной области свободная энергия сплава является выпуклой функцией концентрации:

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

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 *6*), 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 $Q_{
m FeFe}$ и $Q_{
m FeCr}$ имеют разный знак, что делает недопустимым использование приближения вида $Q_{\alpha\beta} = Q$. 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_{FeCr}^{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 K, 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 дальнейщиего 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 связанно с концентрационной зависимостью обменной Fe–Cr-энергии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 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.

- 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.
- 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.).
- 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.).
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.).
- Разумов И.К., Шмаков И.Г. Модель распада сплава Fe−Cu с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. C. 1031–1039.
- 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.
- Inden G. The Mutual Influence of Magnetic and Chemical Ordering // MRS Proceedings. 1982. V. 19. P. 175–188.
- 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.
- 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 mod-

el 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.
- 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. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- 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.
- Sanchez J.M. Generalized cluster description of multicomponent 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.
- Lavrentiev M.Yu., Wrobel J.S., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L., Ganchenkova M.G. Magnetic cluster expansion model for random and ordered magnetic facecentered 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.
- 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.
- Kaneko H., Homma M., Nakamura K. Phase diafram of Fe-Cr-Co permanent magnet system // IEEE Transactions on Magnetics. 1977. V. MAG-13. № 5. P. 1325–1327.
- 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.
- 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.