

Формирование промежуточных состояний при распаде в системе Fe-Cu.

И.К. Разумов, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый, А.В. Рубан

Ранние стадии распада в системе Fe-Cu теоретически исследованы в рамках комплексного подхода, включающего первопринципный расчет энергии Cu-Cu взаимодействия и Монте-Карло моделирование. Показано, что кинетика распада существенно зависит от магнитного состояния матрицы и характера Cu-Cu взаимодействия в ОЦК Fe. Обсуждаются возможные причины формирования выделений с промежуточной концентрацией $C_{Cu} \sim 50\%$.

1. Введение

Легирование является основным методом упрочнения низкоуглеродистых сталей. Традиционно используемые схемы легирования ниобием, ванадием и титаном обеспечивают высокий предел текучести стали за счет упрочнения дисперсными выделениями и измельчения зерна. В тоже время вязкость разрушения остается недостаточной, чтобы обеспечить требования, выдвигаемые при строительстве современных трубопроводов или эксплуатации стальных изделий при низких температурах. Недавно в США (Northwestern university, IL) была предложена сталь, в которой легирование Nb и V было заменено добавкой Cu [1]. Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы в α -Fe вызывают дисперсионное упрочнение стали, обеспечивают высокую пластичность и вязкость разрушения. В то время как упрочняющий эффект преципитатов меди известен уже давно [2], механизм этого явления, а также факторы, контролирующие образование наноразмерных выделений меди остаются предметом дискуссий (см. [3,4]).

Растворимость меди в матрице α -Fe невелика и варьируется от 0,4% при 973 К до 1,8% при 1126 К [5]. При более низких температурах медь практически нерастворима в железе; при более высоких - имеет место $\alpha \rightarrow \gamma$ фазовый переход в матрице Fe и растворимость существенно увеличивается. В работе [6] отмечалось изменение растворимости при переходе через температуру Кюри α -Fe $T_C=1042$ К.

Кинетика распада пересыщенных твердых растворов Fe-Cu (таких как Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-Ni) исследовалась экспериментально во многих работах – как при отжиге [7,8,9] так и при облучении [10,11,12]. Установлено, что формирование выделений Cu в матрице ОЦК-Fe происходит в несколько стадий [7,9,13]. Сначала формируются нано-выделения с ОЦК решеткой, содержащие до 50-70% меди [14,15,16] (Рис. 1). Затем, с увеличением размера, наблюдается их перестройка в плотноупакованную фазу с решеткой R9 (двойникованная по каждой 9-ой плоскости ГЦК решетка) и, наконец, при дальнейшем увеличении времени выдержки образуются выделения ГЦК-Cu.

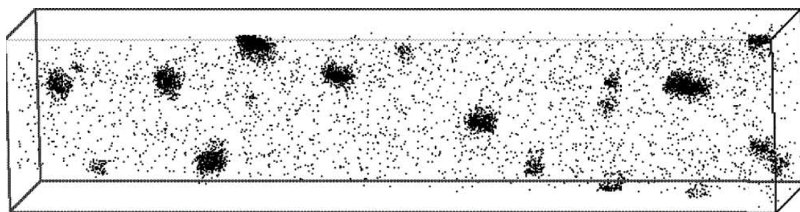


Рис. 1. Распределение атомов меди, полученное методом атом-проб томографии (APT) в стали, содержащей 1.2ат%Cu, отожженной при 490°C в течении 100 мин [16]. Средний размер выделений 2.5 нм.

Ярко выраженный эффект ОЦК-Cu выделений на механические свойства α -Fe стимулирует интерес исследователей к изучению структурного состояния, термодинамических и упругих свойств твердого раствора Fe-Cu. Особый интерес вызывают факторы, определяющие движущие силы зарождения выделений, их зависимость от состава, механизм взаимодействия дислокаций с частицами ОЦК-Cu. Экспериментальное исследование свойств сплавов Fe-Cu затруднено чрезвычайно низким пределом растворимости Cu в α -Fe. Поэтому особое значение приобретает использование теоретических подходов основанных на результатах первопринципных расчетов и методов компьютерного моделирования для изучения структуры, энергетики, упругих и магнитных свойств метастабильных ГЦК и ОЦК сплавов Fe-Cu.

Классическая теория кинетики распада сплавов предложена в [17,18] (в том числе, с формированием промежуточных упорядо-

ченных состояний на начальных этапах процесса [19]) и получила дальнейшее развитие в [20,21] Однако, в приложении к конкретным системам эти теории требуют знания ряда параметров, которые трудно измерить экспериментально. Как альтернативный метод, Монте-Карло (МС) моделирование имеет ряд несомненных преимуществ: а) осуществляется прямое моделирование в атомном масштабе начальных стадий преципитации, б) не требуется проводить никакого искусственного различия между режимами нуклеации, роста и коалесценции выделений; в) используются только микроскопические параметры, которые могут быть получены из первопринципных расчетов, либо оценены из термодинамических и кинетических характеристик, - без каких либо предположений о форме выделений или составе различных фаз и степени их удаленности от термодинамического равновесия.

В работе [22], кинетика распада в Fe-Cu исследована методом МС моделирования с эффективными параметрами, определенными из экспериментальных данных по энергии смешения и когезии. Полученная кинетика распада удовлетворительно согласуется с экспериментом, однако использование приближения взаимодействия ближайших соседей не позволило сделать физически обоснованных выводов о морфологии выделений.

С целью первопринципной параметризации свободной энергии в кластерном приближении (см. раздел 2) в [23] методами теории функционала электронной плотности был проведен систематический расчет различных атомных конфигураций сплава Fe-Cu. Получено удовлетворительное согласие рассчитанной энергии смешения с экспериментальными данными. Важным для понимания механизмов эволюции выделений меди в железе явился вывод о решеточной нестабильности ОЦК твердого раствора Fe-Cu при $C_{Cu} > 50\%$, когда упругий модуль C' становится отрицательным. Однако выполненные в [23] расчеты ограничивались рассмотрением больших концентраций $C_{Cu} > 20\%$, в то время как для описания ранних стадий распада необходимо знать энергию Cu-Cu взаимодействия в разбавленном твердом растворе.

В настоящей работе ранние стадии распада сплава Fe-Cu исследованы в рамках комплексного подхода, включающего первопринципный расчет энергии Cu-Cu взаимодействия, МС моделирование и термодинамический анализ фазового равновесия в системе. Обсуждаются микроскопические механизмы, определяющие кинетику распада и морфологию выделений Cu в α -Fe.

2. Модель АВ сплава.

Зависимость энергии атомов от их взаимного расположения в кристаллической решетке определяет тип химического (ближнего или дальнего) порядка, который может реализоваться в рассматриваемом сплаве. В общем случае энергия двухкомпонентного сплава может быть представлена в виде разложения:

$$E = E_0 + \sum_i \varepsilon_i C_i + \sum_{i \neq j} V_{ij} C_i C_j + \sum_{i \neq j \neq k} V_{ijk} C_i C_j C_k + \dots \quad (1)$$

где V_{ij}, V_{ijk} так называемые эффективные параметры кластерных взаимодействий; ε_i - одноузельная энергия примесного атома, C_i - числа заполнения, равные 1, если в узле i атом матрицы замещен легирующим элементом (в данном случае Cu). В однородном сплаве величины ε_i одинаковы для всех узлов и не определяют термодинамику сплава. Параметры V_{ij} и V_{ijk} характеризуют парные и тройные взаимодействия примесных атомов. Строго говоря, в случае кластеризации примесных атомов, пренебрегать величинами V_{ijk} нельзя, поскольку локально в области выделений твердый раствор уже не является разбавленным. Однако допустимо приближение, выражающееся в переходе к эффективным величинам V_{ij} , в которых опосредованно учитывается вклад слагаемых более высоких порядков. Параметры эффективных парных взаимодействий V_{ij} представляют собой изменение энергии при сближении двух удаленных атомов Cu в положения, разделенные вектором $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Поскольку такая процедура включает появление связей А-А и В-В вместо двух А-В, величина V_{ij} совпадает с энергией смещения сплава для соответствующей координационной сферы радиуса $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$

$$V(r) \equiv V_{ij} = V_{AA}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + V_{BB}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - 2V_{AB}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

Простая термодинамическая трактовка неупорядоченных твердых растворов исходит из представления свободной энергии F в приближении самосогласованного поля [17], в котором числа заполнения C_i заменяются на локальные концентрации $C(r)$, опреде-

ляемые усреднением по ансамблю конфигураций, а корреляция-ми пренебрегается. В предположении медленного изменения концентраций в пространстве и быстрого убывания $V(r)$, выражение (3) можно представить в виде

$$F = \sum_r \left(f(C(r)) + \frac{1}{2} \Gamma (\nabla C(r))^2 \right) \quad (4)$$

где $f(C)$ - локальная плотность свободной энергии смешения [24], которая кроме слагаемых из (1) содержит конфигурационную энтропию смешения:

$$f(r) = p(r)C(r) - v(r)C(r)(1 - C(r)) + \\ + kT [C(r) \ln(C(r)) + (1 - C(r)) \ln(1 - C(r))] \quad (5)$$

$v(r) = \frac{1}{2} \sum_{r'} V(r - r')$, $p(r) = \varepsilon(r) + v(r)$, а параметр Γ определяет энергию межфазной границы.

В однородном случае равновесные состояния сплава описываются фазовой диаграммой неидеального твердого раствора, на которой кривая растворимости и спинодаль определены условиями

$$\partial f / \partial C_1 = \partial f / \partial C_2 = \mu \quad \text{и} \quad \partial^2 f / \partial C^2 = 0 \quad (6)$$

соответственно. Здесь $C_1 = C$, $C_2 = (1 - C)$, μ - химический потенциал. Из первого соотношения (6) и выражения для плотности свободной энергии (5) приходим к условию равновесия фаз

$$\frac{T}{v} = \frac{(1 - 2C)}{\ln(C/(1 - C))}, \quad (7)$$

в то время как второе соотношение дает кривую спинодали

$$\frac{T}{v} = -2C(1 - C) \quad (8)$$

Выражение (5) дает плотность свободной энергии в виде, аналогичном используемому в феноменологической термодинамике CALPHAD. В рамках такого подхода эффективная энергия смешения v может быть определена из подгонки к эксперимен-

тальной кривой растворимости. В работе [25], для системы Fe-Cu получена оценка величины $\nu \approx -50\text{mRy}$ (7890 K). Согласно последним данным [26] энергия ν значительно меньше, слабо изменяется с температурой и при $T = 1000\text{ K}$ составляет 31mRy (4900 K).

Приведенные оценки эффективной энергии смещения полезны для описания равновесных термодинамических свойств сплава. В частности, большая величина ν согласуется с весьма низкой растворимостью меди в железе. В тоже время описание ранних стадий кинетики распада, особенностей ближнего порядка и морфологии выделений требует знания более детальной информации о взаимодействии между примесными атомами. Такую информацию можно получить путем расчета вкладов V_{ij}, V_{ijk} в эффективную энергию смещения от различных координационных из “первых принципов”, то есть без использования каких-либо подгоночных параметров.

3. Энергия эффективного взаимодействия между атомами Cu.

Расчет электронной структуры и полной энергии сплава Fe-Cu проводился в рамках теории функционала электронной плотности (density-functional theory, DFT) [27], реализованной в приближении когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [28] с использованием метода функций Грина (GF), предложенного Корринги-Коном-Ростокером (Korringa-Kohn-Rostoker, KKR) в приближении атомных сфер (atomic sphere approximation, ASA) [29]. При этом обменно-корреляционная энергия определялась в обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation, GGA) [30] и учитывались несферические поправки к одноэлектронному потенциалу и электростатической энергии Маделунга (приближение ASA+M) [31].

Для определения эффективных взаимодействий использовался метод обобщенных возмущений с экранированным кулоновским взаимодействием (screened generalized perturbation method, SGPM) [32]. Экранированный кулоновский потенциал определялся

выражением $V^{scr} = -e^2 \alpha \frac{q_i}{r_w}$, где q_i – общий заряд на координационной сфере i -го компонента, r_w – радиус Вигнера–Зейтца. Па-

параметры экранирования α были определены методом, предложенным в [32] и составляют $\alpha_{\text{Cu}}=0,922$ (для Cu), $\alpha_{\text{Fe}}=0,770$ (для Fe).

Основная идея GPM метода [33,34] заключается в вычислении по теории возмущений разности полных энергий между начальным полностью неупорядоченным состоянием сплава, и специально выбранным упорядоченным (с ближним порядком) конечным состоянием. Важным преимуществом этого метода является то, что, основываясь на формализме KKR-GF, он реализован в прямом пространстве (real space method), в отличие от других DFT схем, в которых решение уравнения Шредингера осуществляется в обратном пространстве. Поэтому GPM метод не требует использования периодических граничных условий, что делает его весьма привлекательным при исследовании дефектов и позволяет непосредственно рассчитывать кластерные взаимодействия $V_{ij}, V_{ijk}, \dots$, определяющие энергию сплава.

Расчет проводился как для ферромагнитного состояния α -Fe (ferromagnetic, FM), парамагнитного состояния α -Fe, которое моделировалось методом разупорядоченных локальных магнитных моментов (disorder local moment, DLM) [35], а также для частично разупорядоченного магнитного состояния, которое описывалось в схеме DLM при фиксированном значении средней намагниченности на атом железа $\overline{M} = kM_{\text{max}}$.

В рамках используемого подхода локальная атомная релаксация в окрестности примеси меди не учитывались. Поскольку Cu в α -Fe является примесью замещения, а ионные радиусы Cu и Fe весьма близки (о чем свидетельствует малая величина концентрационного расширения в разбавленных растворах Fe-Cu), решеточными искажениями от примесного атома можно пренебречь.

Рассчитанные SGPM методом энергии парных взаимодействий $V(r)$ между атомами Cu в ОЦК Fe в зависимости от их взаимного расположения представлены на Рис. 2 и в Таблице 1. Как видно из представленных результатов, взаимодействие между атомами Cu является короткодействующим (практически ограничено двумя координационными сферами) и существенно зависит от магнитного состояния матрицы. Так энергия Cu-Cu взаимодействия уменьшается почти в четыре раза при переходе от полностью магнитоупорядоченного ферромагнитного состояния (FM, кривая 1) к парамагнитному (кривая 2), которое моделировалось в

приближении разупорядоченных моментов (disordered local moments, DLM). В частично разупорядоченном состоянии энергия взаимодействия имеет промежуточное между FM и DLM значение (кривая 3 на Рис.2).

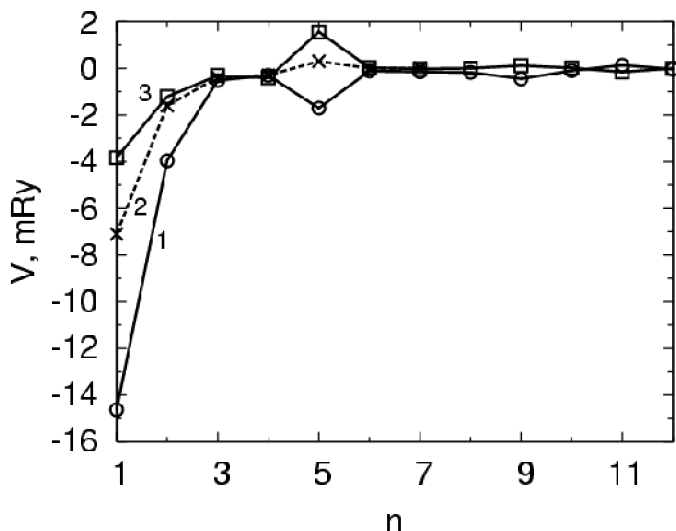


Рис. 2. Энергии парных Cu –Cu взаимодействий для ферромагнитного (кривая 1), парамагнитного (DLM, кривая 3) и частично разупорядоченного ($\overline{M} = 0.75M_{\max}$, кривая 2) магнитных состояний α -Fe в зависимости от номера координационной сферы n

Большая и отрицательная величина энергии взаимодействия $V(r_n)$ для первых ($n=1$) и вторых ($n=2$) соседей должна приводить к быстрой кластеризации атомов Cu и образованию выделений в ферромагнитном α -Fe. В тоже время в парамагнитном состоянии, где энергия взаимодействия значительно меньше, распад должен протекать медленнее. В результате следует ожидать увеличения растворимости Cu в α -Fe при переходе от ферромагнитного к парамагнитному состоянию. При этом изменение растворимости будет происходить непрерывно с температурой, увеличиваясь по мере снижения намагниченности при приближении к температуре Кюри α -Fe $T_C = 770^\circ\text{C}$.

Как видно из кривых на Рис. 2, направление $\langle 111 \rangle$ является выделенным среди других кристаллографических направлений,

что проявляется в отклонении энергии взаимодействия для соседей с $n = 5,9$ от общего поведения $V(r_n)$. Однако анизотропия Cu-Cu взаимодействия не может существенно повлиять на морфологию выделений, так как величина $|V|$ при $n = 5$ составляет лишь 2mRy, что значительно меньше энергии термических флуктуаций $\sim kT$ при используемых температурах отжига.

Показанные на Рис. 2 энергии взаимодействия рассчитаны без учета атомной релаксации. Вследствие малого различия ионных радиусов Fe и Cu, замещение железа медью не приводит к заметным решеточным искажениям и деформации не вносят существенного вклада в энергию Cu-Cu взаимодействия. Это оправдывает пренебрежение решеточной релаксацией. Следует однако отметить, что релаксация решетки может быть вызвана силами химического происхождения, возникающими вследствие перестройки электронной структуры в окрестности атома примеси. Для оценки последнего эффекта необходимо проведение расчетов $V(r_n)$ другими методами, такими как FLMTO, PAW-VASP, позволяющими надежно рассчитывать силы, действующие на каждый из атомов.

Таблица 1. Энергии парных Cu –Cu взаимодействий (mRy) для ферромагнитного (FM) и парамагнитного (DLM) состояния.

n	FM	DLM	Коорд. число
1	-14,63	-3,82	8
2	-3,96	-1,22	6
3	-0,52	-0,31	12
4	-0,30	-0,41	24
5	-1,71	+1,56	8
6	-0,12	+0,02	6
7	-0,15	-0,03	24

Таким образом, результаты первопринципных расчетов показывают, что атомы Cu в решетке α -Fe испытывают сильное взаимное притяжение в ферромагнитном состоянии, которое ослабевает по мере разупорядочения магнитных моментов с ростом температуры. В результате, система Fe-Cu представляет необычный пример сплава, в котором энергия взаимодействия примесных атомов зависит от температуры через магнитное состояние матрицы. Такая зависимость должна приводить к

особенностям термодинамических характеристик сплава и, в частности, влиять на форму кривой растворимости.

4. Результаты Монте Карло моделирования распада в Fe-Cu.

Мы провели Метрополис Монте-Карло (MC) моделирование распада в системе Fe-Cu с использованием рассчитанных параметров межатомного взаимодействия (Табл.1) для парамагнитной и ферромагнитной матрицы в широком интервале значений концентраций $C_{Cu} = 0.01 \div 0.1$ и температур $T = 750 \div 1100$ K. На Рис.3, в качестве примера представлены распределения атомов для парамагнитной матрицы при $T=1100$ K и для ферромагнитной матрицы при $T=790$ K с концентрацией меди $C_{Cu}=0,10$ при двух временах выдержки; при этом предполагалось, что в начальном состоянии медь размещена хаотично. Черным цветом показаны атомы Cu, расположенные в двух слоях (001) ОЦК решетки.

Для парамагнитной матрицы модель демонстрирует быстрые флуктуации состава, не сопровождающиеся распадом сплава (Рис.3 а,б). Энергия смешения в этом случае мала (по модулю), поэтому даже концентрированный твердый раствор находится в области устойчивости фазовой диаграммы. Напротив, для ферромагнитной матрицы энергия смешения велика по модулю, что приводит к распаду с выделением меди. Из Рис.3в-г видно, что распад развивается по механизму кластеризации и дальнейшего роста преципитатов чистой меди. Выделения имеют несферическую форму и четко выраженные, кристаллографические границы раздела с матрицей, что отражает предпочтительность заполнения атомами направлений плотной упаковки $\langle 111 \rangle$.

Для определения положения линий растворимости мы провели несколько серий MC расчетов при различных температурах и концентрациях $C_{Cu} = 1,2,3\%$, анализируя поведение корреляционных функций распределения примеси. Полученные таким способом температурные пределы растворимости показаны на Рис.4 жирными точками для идеальных случаев FM и DLM матрицы железа, а также для промежуточного случая отличной от 0 и 1 намагниченности ($k = 0.75$). Как видно из Рис. 4, температура растворения примерно вдвое выше экспериментального значения (квадратики) для случая FM-Fe и вдвое ниже - для случая DLM-Fe. Экспериментальные точки близки к значению растворимости, получаемому для состояния с $k = 0.75$, что указывает на существенную

роль отклонения магнитного порядка от идеального в термодинамике сплава Fe-Cu.

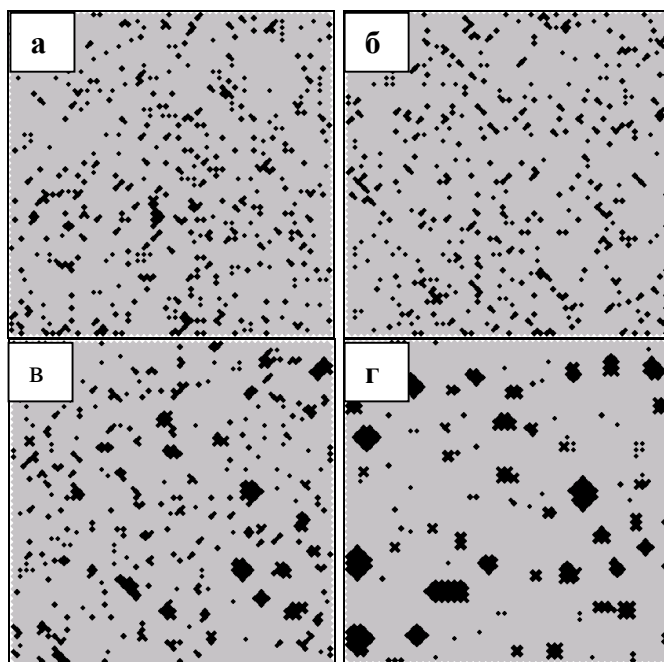


Рис.3. Распределения атомов в двух (001) слоях ОЦК решетки DLM-Fe (а,б) и FM-Fe (в-г) при а,б) $T=1100$ К, в,г) $T=790$ К, $C_{Cu}=0.10$. Числа шагов Монте-Карло а) $2.0E+07$; б) $5.0E+07$; в) $3.0E+08$; г) $1.0E+09$.

Пунктирные линии представляют собой аппроксимацию результатов МС моделирования по формуле (7). Видно, что при малых концентрациях ($C_{Cu} < 2\%$) развитие распада, во всех случаях наблюдалось при температурах на 10-20% ниже теоретически предсказываемых уравнением (7). Таким образом, приближение среднего поля, пренебрегая ближними корреляциями, дает качественно верную оценку критической температуры превращения, однако ведет к существенно меньшему наклону кривых растворимости, чем следует из результатов МС моделирования. Хорошего совпадения с результатами МС удастся добиться, предположив, что эффективная энергия смешения убывает с концентрацией $\nu =$

$\nu_0(1 - \kappa C_{Cu})$ (сплошные линии на Рис. 4). Расчет зависимости парной энергии взаимодействия $V(r)$ от концентрации Cu методом SGPM действительно предсказывает такое поведение: эффективная энергия смешения уменьшается примерно вдвое при увеличении C_{Cu} до 40%.

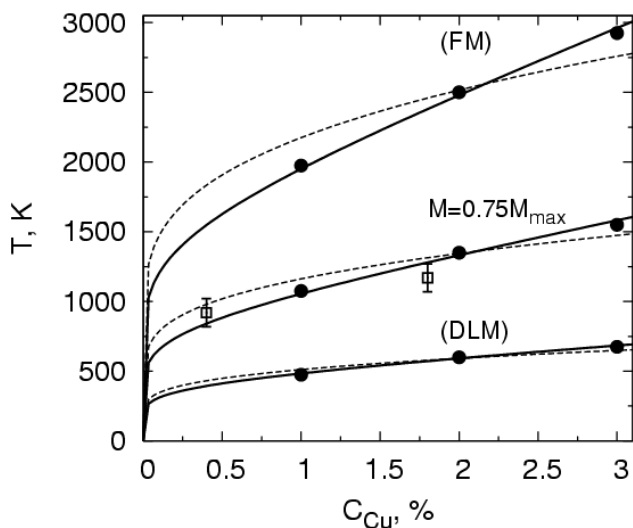


Рис.4. Температурные пределы растворимости в зависимости от концентрации примеси и магнитного состояния матрицы Fe.

5. Обсуждение результатов. Особенности распада в разбавленных растворах Fe-Cu.

Результаты MC моделирования предсказывают распад сплава Fe-Cu с образованием компактных выделений меди с ОЦК решеткой в ферромагнитном состоянии α -Fe, замедление распада по мере повышения температуры и приближения к точке Кюри T_C и его отсутствие в парамагнитном DLM состоянии. Полученная на основании MC результатов величина растворимости хорошо согласуется с экспериментальным значением при температурах $T < T_C$, (Рис. 4) но гораздо выше экспериментальной при $T > T_C$. Даже при высокой концентрации C_{Cu} (10%) и больших временах выдержки не наблюдалось кластеризации меди в парамагнитной DLM матрице Fe, что противоречит экспериментам [5]. Вероятно, дан-

ное обстоятельство связано с тем фактом, что идеальный парамагнетик со случайно размещенными спинами существенно отличается от реального, в котором ближний магнитный порядок сохраняется до температур значительно выше T_C . Поэтому приведенные в Табл.1 первопринципные расчеты вкладов в энергию смещения не адекватны в области существования парамагнитной фазы α -Fe, поскольку не соответствуют истинному магнитному порядку, оказывающему очень большое влияние на энергетику Cu-Cu взаимодействия. Таким образом, результаты первопринципных расчетов правильно описывают термодинамику сплава Fe-Cu при $T < T_C$, однако для температур $T > T_C$ необходимо использовать более сложные модели, учитывающие ближний магнитный порядок.

В области низких температур в ферромагнитной матрице Fe наблюдалась традиционная кинетика распада; при этом выделения Cu имели четко очерченные границы, с тенденцией роста по нормали к плоскостям плотной упаковки, как и в работе [22], где исследовалась MC кинетика в Fe-Cu в приближении взаимодействия ближайших соседей. Выделений промежуточного состава с концентрацией $C_{Cu} < 100\%$ не наблюдалось, за исключением области температур и концентраций, близких к границе растворимости. Такой результат является естественным для сильного короткодействующего взаимодействия между атомами меди (Табл. 1), однако расходится с наблюдаемыми особенностями структуры выделений в сплаве Fe-Cu [14,15,16].

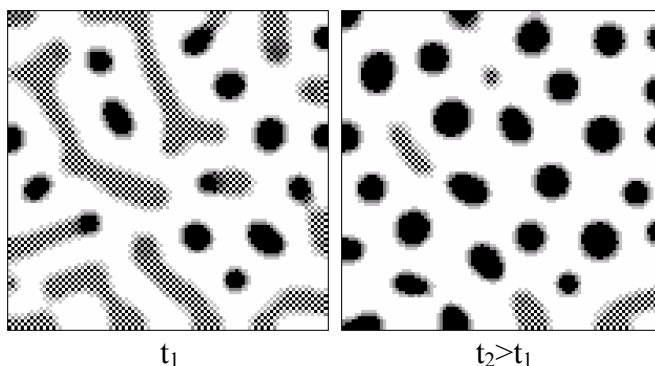


Рис.5. Характерные картины распада с образованием промежуточного упорядоченного состояния.

Обсудим возможные причины появления промежуточных состояний с концентрацией $C_{Cu} \sim 50\%$, наблюдаемых экспериментально на начальных стадиях распада в Fe-Cu [7,14,15,16]. В теории спинодального распада известно явление формирования промежуточных упорядоченных состояний, впервые предсказанное Хачатуряном [19]. Такие состояния наблюдаются, если зависимость свободной энергии смешения от концентрации имеет локальный минимум, отвечающий упорядоченному состоянию. Характерные картины кинетики превращения для этого случая, полученные в результате решения кинетического уравнения эволюции концентраций в приближении среднего поля, приведены на Рис.5; выделения упорядоченной фазы обозначены штриховкой, а выделения примеси черным цветом. Кинетика такого типа развивается при условии $\tilde{v} > \tilde{w} > 4$, где $\tilde{v}$ и $\tilde{w}$ - безразмерные энергии смешения и упорядочения, полученные соответственно как сумма и разность энергий смешения для отдельных подрешеток. Для упорядочения типа B2:

$$\begin{aligned}\tilde{v} &= (v^{(1)} + v^{(2)})/kT, & \tilde{w} &= (v^{(1)} - v^{(2)})/kT \\ v^{(1)} &= \sum_{k=2,3,5\dots} v^{(k)} Z_k, & v^{(2)} &= \sum_{k=1,4\dots} v^{(k)} Z_k\end{aligned}\quad (9)$$

где Z_k – координационное число. Оценки величин $\tilde{v}$ и $\tilde{w}$ с использованием результатов первопринципных расчетов (Табл.1) показывают, что условие $\tilde{v} > \tilde{w} > 4$ не выполняется и, следовательно, формирование промежуточных упорядоченных состояний в системе Fe-Cu оказывается невозможным.

Другой причиной формирования особых промежуточных состояний при распаде может быть существенная непарность взаимодействий между атомами Cu, приводящая к зависимости эффективной энергии смешения v от концентрации. Как отмечалось в разделе 4, учет зависимости энергии смещения v от концентрации необходим для правильного описания кривых растворимости. Такая зависимость может быть следствием изменения электронной и магнитной структуры сплава, сопровождающегося уменьшением магнитного момента [23] с ростом концентрации меди. О существенном изменении состояния сплава свидетельствует также и тот факт, что при концентрации $C_{Cu} > 50\%$ ОЦК решетка теряет устойчивость.

Результаты SGPM расчетов зависимости $V(r)$ от концентрации Cu предсказывают уменьшение эффективной энергии смешения ν по закону $\nu = \nu_0(1 - \kappa C_{Cu})$. Зависимость $\nu(C)$ модифицирует локальную часть свободной энергии смешения

$$f_{loc} = \nu C^2 \rightarrow \nu_0(1 - \kappa C)C^2, \quad (10)$$

что приводит к появлению дополнительного минимума на кривой $f_{loc}(C)$ при некоторых промежуточных концентрациях $C' = 2/3\kappa$ (Рис. 6), а при $C = 1/\kappa$ энергия смешения меняет знак. Постановка (10) в выражение для свободной энергии (5) приводит к смещению минимума, локализованного вблизи $C = 1$ в область более низких концентраций. Величина смешения растет с уменьшением температуры, приближаясь к значению $C' = 2/3\kappa$. Согласно результатам SGPM расчетов параметр $\kappa \approx 1.25$, так что величина $C' \approx 50\%$.

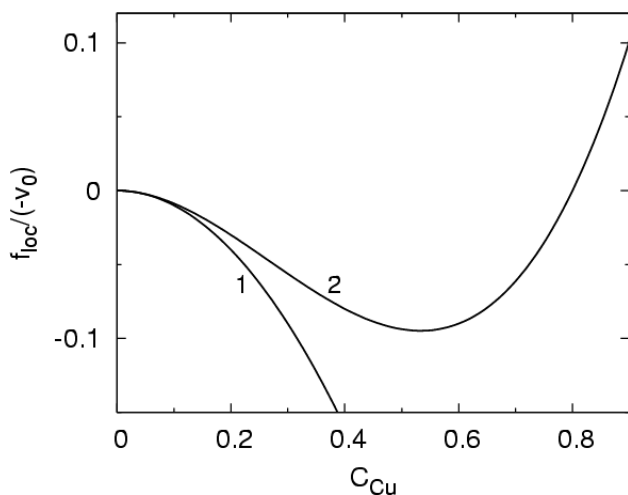


Рис.6. Локальная свободная энергия смешения f_{loc} для регулярно-го раствора (кривая 1) и с учетом непарных вкладов во взаимодействие (кривая 2).

Таким образом, непарный вклад во взаимодействие может существенно ограничивать концентрацию атомов Cu в выделении. Этот вывод получен на основании рассмотрения однородного со-

стояния, без учета энергии границ и конечного размера выделений. Тем не менее, приведенная оценка показывает, что обсуждаемый механизм может быть ответственным за формирование промежуточного состояния с концентрацией $C_{Cu} < 100\%$.

Таким образом, проведенный анализ позволяет заключить, что кинетика распада системы Fe-Cu является весьма нетривиальной и зависит от магнитного состояния матрицы, непарных вкладов в энергию Cu-Cu взаимодействия. Для построения последовательной модели необходим расчет энергии многочастичных (тройных и четверных) взаимодействий и использование кластерных приближений или кинетического Монте-Карло.

Литература

1. S. Vaynman, I. Uslander, M.E. Fine, Proceedings of 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference, p.1183, ISS, Indianapolis, Indiana (1997); S. Vaynman, R.S. Guico, M.E. Fine, S.J. Manganello, Metall. Trans., **28A**, 1274-1276 (1997).
2. S. K. Lahiri and M. E. Fine, J. Met. **21**, A132 (1969)
3. T. Harry and D. J. Bacon, Acta Mater. **50**, 195 (2002); **50**, 209 (2002)
4. M.E. Fine, J.Z. Liu, M.D. Asta, An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels.// Materials Science and Engineering A **463** p. 271 (2007).
5. G.Salge and M.Feller-Knipmeier. J.Appl.Phys. **48**, 1833 (1977)
6. L. H. Chen, T. S. Chin, and M. Hung, The anomalous phase instability near the Curie temperature of the Fe-Cu system. // J. Appl. Phys., vol. **64**, p. 5962, (1988).
7. S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low. Metall. Trans. **4**, 2371 (1973)
8. F.Maury, N.Lorenzelli, C.-H. de Novion and P.Lagarde. Scripta metal. mater. **25**, 1839 (1991)
9. P.J.Othens, M.L.Jenkins and G.D.W.Smith. Phil. Mag. **A70**, 1 (1994)
10. A.Barby, T.N.Le, N.Lorenzelli, F.Maury and C.-H. de Novion. Ann.Chim. Fr. **16**, 333 (1991)
11. P.Auger, P.Pareige, M.Akamatsu and D.Blavette. J. Nucl. Mater. **225**, 225 (1995)
12. H.A.Hardouin Duparc, R.C.Dole, M.L.Jenkins and A.Bardu. Phil. Mag. Lett. **71**, 325 (1995)
13. A. Deschamps, M. Militzer, and W. J. Poole, ISIJ Int. **41**, 196 (2001)
14. P.Auger, P.Pareige, M.Akamatsu and D.Blavette. J. Nucl. Mater. **225**, 225 (1995)

15. H.A.Hardouin Duparc, R.C.Dole, M.L.Jenkins and A.Bardu. Phil. Mag. Lett. 71, 325 (1995)
16. D. Isheim, M. S. Gagliano, M. E. Fine, D. N. Seidman, Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale. // Acta Materialia V. **54** p. 841 (2006)
17. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.:Наука, 1974
18. Cahn J.W. On spinodal decomposition. //Acta.Metall..Vol.**9**. p.795 (1961)
19. Chen L.Q., Khachaturyan A.G. Formation of virtual ordered states along a phase – decomposition path. // Phys.Rev.B. Vol.**44**. p.4681 (1991)
20. J.-F Gouyet., M.Plapp, W Dieterich., P. Maass. Advances in Physics, V. **52** p.523 (2003)
21. V.G. Vaks. Phys. Reports, V. 391, p. 157 (2004)
22. F.Soisson, A.Barbu and G.Martin. Monte Carlo simulation of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation. //Acta mater. Vol.**44**, N9, pp.3789 (1996)
23. J. Z. Liu, A. van de Walle, G. Ghosh, and M. Asta, Structure, energetics, and mechanical stability of Fe-Cu bcc alloys from first-principles calculations. // Phys/ Rev. B **72**, p. 1 (2005)
24. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
25. G.Salge and M.Feller-Knipmeier. J. appl. Phys. V. **48**, 1833 (1977)
26. J. Miettinen. Thermodynamic description of the Cu-Fe-Mn system at Fe-Cu side.// Computer coupling of phase diagram and thermochemistry, v. **27**, p. 141 (2003)
27. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
28. P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967); D.W. Taylor, Phys. Rev. **156**, 1017 (1967); S. Kirkpatrick, B. Velicky, and H. Erenreich, Phys. Rev. B **1**, 3250 (1970).
29. P.E.A. Turchi, G.M. Stocks, W.H. Butler, D.M. Nicholson, and A. Gonis, Phys. Rev. B **37**, 5982 (1988); V Drchal, J. Kudrnovsky, L. Udvardi, P. Weinberger, and A. Pasturel, Phys. Rev. B **45**, 14 328 (1992); P. P. Singh and A. Gonis, Phys. Rev. B **47**, 6744 (1993); B.L. Gyorffy and G.M. Stocks, Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces, edited by P. Phariseau, B. L. Gyorffy, and L. Scheire (Plenum, New York, 1978); D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyorffy, and G.M. Stocks, Phys. Rev. Lett. **56**, 2088

- (1986); D.D. Johnson, D.M. Nicholson, F.J. Pinski, B.L. Gyorffy, and G.M. Stocks, Phys. Rev. B **41**, 9701 (1990).
30. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
31. H.L. Skriver, N.M. Rosengaard. Phys. Rev. B **43**, 12, 9538 (1991).
32. A.V. Ruban and H.L. Skriver, Phys. Rev. B **66**, 024201 (2002); A.V. Ruban, S.I. Simak, P.A. Korzhavyi, and H.L. Skriver, Phys. Rev. B **66**, 024202 (2002).
33. F. Ducastelle and F. Gautier, J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 2039 (1976).
34. A.V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, H.L. Skriver, Phys. Rev. B **70**, 125115 (2004).
35. B.L. Gyorffy, A.J. Pindor, J.B. Stauton, G.M. Stocks, H. Winter, J. Phys. F **15**, 1337 (1985); J.B. Stauton, B.L. Gyorffy, Phys. Rev. Lett. **69**, 371 (1992).

