

На правах рукописи

**ГОРБАТОВ Олег Иванович**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОЦК ЖЕЛЕЗА  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ.  
ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

01.04.11 — физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург

2014

Работа выполнена в лаборатории теоретической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук и в Филиале ФГБОУ ВПО Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова в г. Белорецке.

**Научный руководитель:**

ГОРНОСТЫРЕВ Юрий Николаевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики ФГБУН Института физики металлов УрО РАН

**Официальные оппоненты:**

БУЧЕЛЬНИКОВ Василий Дмитриевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО Челябинского государственного университета

НЕКРАСОВ Игорь Александрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической физики ФГБУН Института электрофизики УрО РАН

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВПО НИТУ Московский институт стали и сплавов (МИСиС), г. Москва

Защита состоится 31 октября 2014 года в 14-30 часов на заседании совета Д 004.003.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Институте физики металлов УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики металлов УрО РАН и на сайте [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Н. Н. Лошкарева

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы диссертации.** Современные материалы часто представляют собой многокомпонентные сплавы, свойства которых определяются их фазовым и структурным строением, сформированным в результате предшествующей термомеханической обработки. Поэтому проблема управления структурным состоянием занимает важное место в общей стратегии разработки новых материалов.

Фазовые превращения, происходящие при изменении температуры, имеют большое значение в современной технологии получения сталей с заданными свойствами. Процессы распада пересыщенных твердых растворов и выделения избыточных фаз занимают особое место среди других фазовых превращений, поскольку именно эти процессы происходят во время заключительных операций термической обработки, формирующих эксплуатационные свойства сталей. При этом процессы распада протекают при температурах, при которых магнитное состояние не является полностью магнитно-упорядоченным.

Эксперимент свидетельствует о существенной роли магнитного состояния матрицы в фазовом равновесии сплавов на основе ОЦК Fe<sup>1</sup>. Влияние магнитного состояния на термодинамические характеристики было рассмотрено в рамках феноменологических подходов в работах К. Зенера<sup>2</sup>, Г. Индена<sup>3</sup> и М. Хиллerta<sup>4</sup>, и получило дальнейшее развитие в термодинамических моделях, пригодных для практического применения.

Традиционные подходы, базирующиеся на принципах равновесной термодинамики, ограничены в своих возможностях, так как не позволяют описывать термодинамические неравновесные состояния и ответить на вопросы о размерах выделений, причинах появления той или иной морфологии выделяющихся фаз. В этом случае особое значение

---

<sup>1</sup>Miodownik, A. P. The effect of magnetic transformations on phase diagrams / A. P. Miodownik // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1982. — Vol. 2, No. 4. — P. 406–412.

<sup>2</sup>Zener, C. Impact of magnetism upon metallurgy / C. Zener // Transactions AIME. — 1955. — Vol. 203. — P. 619–630

<sup>3</sup>Inden, G. Computer calculation of the free energy contributions due to chemical and/or magnetic ordering / G. Inden. — Düsseldorf: In Proc. CALPHAD V, Max Planck Institut für Eisenforschung, 1976. — P. 1–13.

<sup>4</sup>Hillert, M. A model for alloying effects in paramagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // CALPHAD. — 1978. — Vol. 2, No. 3. — P. 227–238; Hillert, M. The  $\alpha - \gamma$  equilibrium in Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Sb, Fe-Sn and Fe-W systems / M. Hillert, T. Wada, H. Wada // Journal of Iron and Steel Institute. — 1967. — Vol. 205. — P. 539–546

приобретают закономерности, действующие на атомном уровне и определяющие зарождение и развитие фазовых и структурных составляющих. Поэтому для определения влияния легирующих элементов на свойства, структурную стабильность стали и предсказания поведения сплавов необходим переход к описанию, последовательно учитывающему электронную структуру, магнитное состояние и особенности межатомных взаимодействий в сплавах железа.

В последние годы достигнут значительный прогресс в исследовании фазовой стабильности твердых тел, основывающийся на фундаментальных квантово-механических представлениях. Разработка эффективных и точных методов расчета электронной структуры твердых тел и применение высокопроизводительных вычислительных машин позволяют производить расчеты термодинамических характеристик достаточно сложных систем, близких к реальным, включая атомно-неупорядоченные и магнитно-разупорядоченные сплавы, задавая только атомные номера элементов в кристаллической структуре (расчеты из «первых принципов»). Прогресс в изучении влияния магнитного состояния на поведение твердых растворов на основе ОЦК Fe в первопринципных исследованиях был достигнут в рамках подходов развивающих модель разупорядоченных локальных моментов (DLM)<sup>5</sup> учитывающих изменение магнитного состояния с ростом температуры.

Таким образом, применение современных теоретических подходов для описания сплавов в магнитно-неупорядоченном состоянии является перспективным путем решения актуальной задачи определения роли магнитного состояния в термодинамике сплавов на основе Fe.

**Цель работы и задачи исследования.** Целью данной работы является теоретическое исследование влияния магнитного состояния железа на термодинамическую устойчивость твердых растворов замещения на основе ОЦК железа. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- систематическое исследование влияния магнитного разупорядочения на растворимость и межатомные взаимодействия в твердых растворах замещения на основе ОЦК железа первопринципными методами теории функционала электронной плотности;

---

<sup>5</sup>Disordered local moment state of magnetic transition metals: a self-consistent KKR-CPA calculation / A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, H. Winter // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1983. — Vol. 13, No. 5. — P. 979–989.

- выяснение влияния магнитного состояния на устойчивость твердых растворов по отношению к упорядочению или распаду.

В качестве объекта исследования были выбраны системы, имеющие как большой практический, так и научный интерес: Fe-Al и Fe-Si, в которых формирование ближнего порядка связано с магнитным превращением, и Fe-Cu, где распад происходит с образованием нановыделений.

### **Основные научные результаты, выносимые на защиту.**

1. Энергии растворимости и взаимодействий  $3d$  элементов в ОЦК Fe в ферромагнитном и парамагнитном состоянии.
2. Взаимодействие вакансий с примесями  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  в зависимости от магнитного состояния ОЦК железа.
3. Формирование ближнего порядка в магнитомягких сплавах Fe-Si и Fe-Al в зависимости от магнитного упорядочения в железе.
4. Влияние магнитного состояния железа и легирования Ni и Mn на формирование выделений меди в ОЦК железе.

### **Научная новизна работы.**

1. Систематически в рамках первопринципного подхода исследованы сплавы на основе ОЦК железа в ферромагнитном и парамагнитном состояниях. Показано, что энергии растворения и энергии взаимодействия элементов закономерно изменяются в зависимости от положения элемента в Периодической Таблице им Д.И. Менделеева и существенно зависят от магнитного состояния железа.
2. Исследование взаимодействия вакансии с примесями  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  элементов показало, что общей закономерностью является уменьшение энергии взаимодействия при переходе в парамагнитное состояние.
3. На основании первопринципных расчетов и Монте-Карло моделирования выполнено исследование и дано объяснение особенностей формирования ближнего порядка в магнитомягких сплавах Fe-Si и Fe-Al. Показано, что в Fe-Si и Fe-Al сплавах ближний порядок типа B2 формируется при  $T > T_C$  и наследуется при закалке, а ближний порядок D0<sub>3</sub> является предпочтительным при температурах  $T < T_C$ .
4. Методами теории функционала электронной плотности и Монте-Карло моделирования исследовано формирование выделений Cu в

ОЦК сплавах Fe-Cu и Fe-Cu-X (X = Ni, Mn). Показано, что учет изменения магнитного состояния ОЦК железа с температурой является необходимым для корректного описания растворимости Cu в железе. Легирование Ni способствует образованию выделений меди, повышая температуру распада; при этом атомы Ni располагаются внутри и на границе частицы. Легирование Mn слабо влияет на распад в системе Fe-Cu; атомы Mn располагаются на межфазной границе, образуя рыхлую оболочку вокруг выделения.

**Научная и практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и построения теоретических моделей, оптимизации схем легирования и термообработки с целью получения сталей с заданным уровнем свойств, а также для прогнозирования эксплуатационных свойств сталей. Развиваемый в данной работе теоретический подход расширяет представления о роли магнитного состояния ОЦК Fe в распаде твердых растворов и образовании ближнего порядка. Этот подход является универсальным и может быть использован для моделирования упорядоченных и разупорядоченных сплавов выше и ниже температуры Кюри.

**Достоверность научных результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием достаточно надежных и апробированных теоретических методов. Результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными и согласуются с имеющимися результатами первопринципных расчетов для ферромагнитного состояния, полученными другими авторами.

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора. Формулировка проблемы и постановка задачи исследования были проведены совместно с научным руководителем. Все результаты, представленные в диссертации, были получены лично автором. Подготовка к публикации полученных результатов осуществлялась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались лично автором диссертации, обсуждались и получили положительную оценку на следующих конференциях и семинарах: Семинар кафедры теоретической физики и квантовых технологий МИСиС (Москва, Россия, 2013); 4th GENIUS meeting (Uppsala, Sweden, 2013); 9-й Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и

сплавов» (Кыштым, Россия, 2011); Solid-to-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials, PTM 2010 (Avignon, France, 2010); International workshop «Modern computational approaches in iron based alloys», MCA-Fe (Ekaterinburg, Russia, 2009); VI школа-семинар «Фазовые и структурные превращения в сталях» (Магнитогорск, Россия, 2008).

Также основные результаты работы докладывались соавторами на: International Magnetism Conference, INTERMAG 2012 (Vancouver, Canada, 2012); Moscow International Symposium on Magnetism, MISM (Moscow, Russia, 2011); INTERMAG-2011 (Taipei, Taiwan, 2011); Hume-Rothery Symposium, Thermodynamics and Diffusion Coupling in Alloys — Application Driven Science, TMS Annual Meeting & Exhibition (San Diego, USA, 2011); IV Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism»: Nanospintronics. EASTMAG-2010 (Ekaterinburg, Russia, 2010); XXXIII международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (Екатеринбург, Россия, 2010); The 19th Soft Magnetic Materials Conference, SMM 19 (Torino, Italy, 2009); Новое в магнетизме и магнитных материалах, XXI Международная конференция (Москва, Россия, 2009); The 33rd International Symposium «Scientific Basis for Nuclear Waste Management», MRS'09 Symposium (Saint Petersburg, Russia, 2009); Moscow International Symposium on Magnetism. MISM (Moscow, Russia, 2008).

**Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей: 01.04.07 «физика конденсированного состояния»** по следующим пунктам: «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», «теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем», «разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» и **01.04.11 «физика магнитных явлений»** по следующим пунктам: «разработка теоретических моделей, объясняющих взаимосвязь магнитных свойств веществ с их электронной и атомной структурой, природу их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внеш-

них воздействий» и «исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств».

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях [А1-А8], в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных журналах [А1-А7], входящих в Перечень ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения. Полный объем работы 188 страниц, работа содержит 64 формулы, 32 рисунка, 8 таблиц. Список литературы содержит 278 наименований.

## Краткое содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована физическая задача и цель работы, аргументирована научная новизна исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту и дана общая характеристика диссертации.

**В первой главе** проведен обзор работ, посвященных исследованию влияния магнитного упорядочения в ОЦК железе на поведение твердых растворов на его основе. Рассмотрены термодинамический подход к учету магнетизма в фазовых равновесиях в данных системах и последние достижения в первопринципных исследованиях поведения сплавов на основе железа в магнитном состоянии при конечных температурах. Сформулированы цель работы и задачи исследования.

**Во второй главе** дано описание и обоснование выбранных методов и приближений, которые применялись в ходе проводимых исследований, и проанализированы возможные источники ошибок. Исследование проведено первопринципными методами на основе функционала электронной плотности (DFT), а также использовано статистическое термодинамическое моделирование на основе полученных *ab initio* эффективных взаимодействий.

Электронная структура, энергия дефектов, эффективные взаимодействия были рассчитаны в рамках теории функционала электронной (спиновой плотности) методами функций Грина. Приближение когерентного потенциала (СПА)<sup>6</sup>, в рамках которого возможно прове-

---

<sup>6</sup>Soven, P. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys / P. Soven // Physical Review. — 1967. — Vol. 156, No. 3. — P. 809–813.



сти конфигурационное усреднение функции Грина и, соответственно, электронной структуры, позволяет моделировать атомно- и магнитно-неупорядоченные сплавы. В главе описаны методы ЕМТО-СПА <sup>7</sup>, ККР-СПА, LSGF <sup>8</sup> и проанализированы источники ошибок данных методов.

Развитие методов для расчета неэмпирических эффективных (кластерных) взаимодействий, входящих в изинговского типа сплавной гамильтониан, являющийся практическим инструментом для конфигурационного термодинамического моделирования, позволяет достаточно точно «из первых принципов» предсказывать поведение реальных сплавов. В данной работе для расчета взаимодействий использован метод экранированных обобщенных возмущений (SGPM) <sup>8</sup>, основанный на методе обобщенных возмущений, в котором учтен вклад экранированных кулоновских взаимодействий в рамках одноузельного приближения, что позволяет решить проблему переноса заряда. Проанализированы приближения и точность данного метода.

Простейший конфигурационный гамильтониан в каноническом ансамбле для однородного двойного сплава  $A_cB_{1-c}$  для определенной концентрации в терминах флуктуаций спиновых или концентрационных переменных  $\delta c_i = c_i - c$  определяется как <sup>8</sup>:

$$H_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_p V_p^{(2)} \sum_{i,j \subset p} \delta c_i \delta c_j + \frac{1}{3} \sum_t V_t^{(3)} \sum_{i,j,k \subset t} \delta c_i \delta c_j \delta c_k + \dots, \quad (1)$$

где  $V_p^{(2)}$  и  $V_p^{(3)}$  — парные и трех-частичные взаимодействия. Построив эффективный гамильтониан и рассчитав необходимые межатомные взаимодействия, можно переходить к задаче получения равновесной конфигурации сплава при температурах отличных от нуля. В настоящей работе для статистического моделирования использовался численный метод Монте-Карло в каноническом ансамбле.

DFT является теорией основного состояния при  $T = 0$ , однако для практического применения необходимы расчеты взаимодействий и энергии дефектов при конечных температурах с учетом различных тепловых возбуждений, включая магнитные возбуждения. Для описания поведения сплавов на основе Fe при конечных температурах в данной

<sup>7</sup>Vitos, L. Computational quantum mechanics for materials engineers: The EMTO method and applications / L. Vitos. — Springer, 2007. — 237 p.

<sup>8</sup>Ruban, A. V. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: Effective cluster interactions / A. V. Ruban, I. A. Abrikosov // Reports on Progress in Physics. — 2008. — Vol. 71, No. 4. — P. 046501-1–046501-30.

работе используется подход, в котором параметр решетки фиксирован в зависимости от температуры, а различные тепловые возбуждения (магнитные, вибрационные и одноэлектронные) рассчитываются при фиксированном объеме, соответствующем той же температуре, что возможно благодаря разделению атомных, электронных, магнитных и колебательных степеней свободы во временном масштабе. Для описания магнитного состояния при конечных температурах использовались модели DLM и частично-разупорядоченных разориентированных магнитных моментов (PDLM)<sup>9</sup>. Эти модели не учитывают ближний магнитный порядок, а также электронные корреляции, дающие умеренный вклад в энергетику ОЦК Fe, но учет которых достаточно трудоемок. Атомные релаксации, которые могут играть существенную роль в термодинамике ОЦК Fe, были рассчитаны псевдопотенциальным методом PAW<sup>10</sup>. Тем не менее модель случайно разориентированных магнитных моментов в приближении когерентного потенциала дает правильную картину влияния магнетизма на поведение примесей в сплавах на основе ОЦК Fe-X.

**В третьей главе** в рамках теории функционала электронной плотности проведено систематическое исследование электронных характеристик, магнитного и структурного состояния элементов, растворимости и взаимодействия элементов  $3d$  ряда в решетке ОЦК Fe в ферромагнитном (ФМ) и парамагнитном (ПМ) состоянии, большинство из которых являются важными легирующими элементами в сталях: Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu (в порядке их расположения в периодической системе Д. И. Менделеева), а также взаимодействия вакансия-примесь для  $3p$ ,  $3d$  и  $4d$  элементов. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [A3, A6, A7].

Замещение атома железа легирующим элементом приводит к локальному изменению электронной структуры, магнитного состояния и к решеточным деформациям. Эти возмущения, вносимые примесью, определяют поведение разбавленных сплавов железа, их фазовую устойчивость и механические свойства. В данной главе приведены результаты расчетов, а также анализ электронной структуры и магнитного момента в ОЦК Fe, содержащем  $3d$  легирующие элементы. Показано, что элек-

---

<sup>9</sup>Ruban, A. V. First-principles theory of magnetically driven anomalous ordering in bcc Fe-Cr alloys / A. V. Ruban, P. A. Korzhavyi, B. Johansson // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, No. 9. — P. 094436-1–094436-5.

<sup>10</sup>Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Physical Review B. — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 17953–17979.

тронная структура примеси является основным фактором, определяющим растворимость элементов  $3d$  группы [A7].

Энергии растворения одиночной примеси  $E_{sol}$  в ОЦК Fe, рассчитанные LSGF методом для ФМ и ПМ (моделируемого в DLM) состояний железа, показаны на Рисунке 1. Видно, что энергия растворения  $3d$  элементов закономерно изменяется в зависимости от положения элементов в Периодической Таблице. Для элементов, лежащих в  $3d$  ряду левее Fe (за исключением Sc) энергетически предпочтительным является образование твердого раствора, в то время как для элементов правее Fe (за исключением Co) — наоборот.

Магнетизм вносит существенный вклад в растворение практически всех  $3d$  элементов [A7]. Как видно из Рисунка 1, для элементов, лежащих в  $3d$  ряду левее железа (Ti – Cr), а также для Co энергия растворения в ФМ состоянии железа меньше, чем в ПМ состоянии. В то же время для элементов с заполненной  $d$  оболочкой (Cu, Zn) наоборот — энергия растворения в ФМ состоянии больше, чем в ПМ. Особое место среди рассмотренных элементов занимают Cu и Zn. Для Cu и Zn значение  $E_{sol}$  больше нуля и уменьшается при переходе в ПМ состояние.

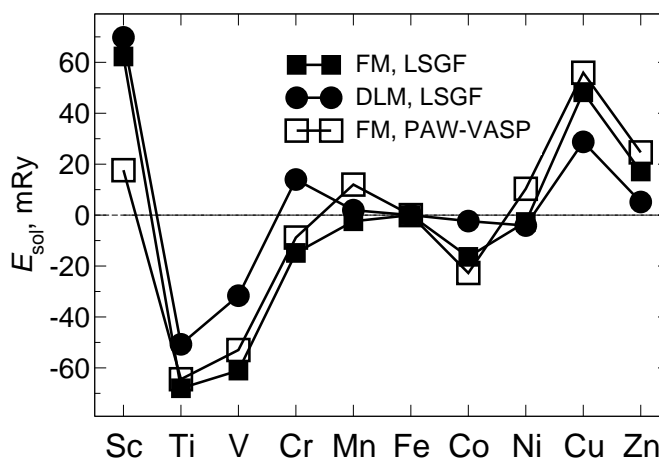


Рис. 1: Энергии растворения легирующих элементов в ОЦК железе [A7]: нерелаксированный (LSGF) расчет для ФМ и ПМ состояния и релаксированный (PAW-VASP) расчет для ФМ состояния [A7]

Для последовательного анализа фазового равновесия в сплаве необходимо более детально знать эффективные энергии взаимодействия между атомами растворенного элемента. На Рисунке 2 приведены результаты расчетов LSGF методом энергии эффективного парного взаимодействия  $V(r)$  между атомами легирующего элемента в ОЦК железе, в зависимости от их взаимного расположения для первых 3-х координационных сфер. Переход от ФМ к ПМ состоянию сопровождается во всех случаях уменьшением модуля энергии взаимодействия  $|V|$ , причем наиболее существенное изменение  $V$  наблюдается для V, Cr, Mn, Cu [A7].

Показано, что параметры, определяющие термодинамику сплавов Fe-X (энергия растворения и смешения, энергии эффективных межатомных взаимодействий) коррелируют с порядковым номером легирующего элемента и тесно связаны с особенностями их электронной структуры. Показано, что Cu и Zn, у которых  $d$ -оболочка полностью заполнена, являются единственными среди рассмотренных легирующих элементов, имеющих склонность к распаду в ОЦК железе. Элементы V, Cr, Co, Ni, электронная структура которых мало меняется при замещении атомов матрицы, образуют твердые растворы с широкой областью гомогенности и стабилизируют ОЦК фазу Fe, а элементы Sc, Ti, электронная структура которых существенно отличается от Fe, имеют узкую область растворимости и образуют плотноупакованные фазы Лавеса ( $\text{TiFe}_2$ ,  $\text{ScFe}_2$ ).

В случае легирующих элементов, на которых отсутствует магнитный момент (Cu, Zn) в приближении среднего поля, учет вклада  $H$  ведет к модификации эффективных парных взаимодействий:

$$V_{ij} = V_{ij}^{PM} - J_{ij}^{\text{FeFe}} \mu^2 (M/M_{max})^2, \quad (2)$$

где  $V^{PM}$  — эффективная энергия взаимодействия в ПМ состоянии,  $\mu$  — магнитный момент на атоме Fe,  $M$  — намагниченность при данной температуре. При этом предполагается, что легирование не изменяет обменное взаимодействие между атомами Fe и, следовательно, температуру Кюри  $T_C$ . Соотношение (2) предсказывает понижение эффективной энергии взаимодействия при переходе из ПМ в ФМ состояние, что действительно имеет место для Cu и Zn. В то же время для элементов, лежащих в  $3d$  ряду левее железа (Ti, V, Cr, Mn), на которых формируется магнитный момент, направленный в противоположную сторону по отношению к моменту Fe, реализуется противоположная ситуация — энергия взаимодействия увеличивается при переходе в ФМ состояние. При этом, в случае Cr энергия взаимодействия меняет знак при переходе из ФМ в ПМ состояние. Соседствующие с железом элементы (Co и Ni), электронная структура которых подобна Fe, слабо взаимодействуют между собой как в ПМ, так и в ФМ состоянии.

Магнитное состояние матрицы дает значительный вклад в энергию растворения и в эффективные межатомные взаимодействия, который наиболее значителен в случае V, Cr, Cu, Zn и должен проявляться в особенностях фазовых диаграмм соответствующих сплавов. В частности, следует ожидать излома линии растворимости или линии равнове-

сия фаз при их пересечении с концентрационной зависимостью температуры Кюри. Действительно, вклад магнетизма приводит к сильному излому линии растворимости при температуре Кюри в системе Fe-Zn, и незначительному — в системе Fe-Cu. Элементы V, Cr, Mn, Co, Ni хорошо растворимы в ОЦК железе, поэтому вклад магнетизма в эффективные взаимодействия проявляется в особенностях их фазовых диаграмм при больших концентрациях легирующих элементов.

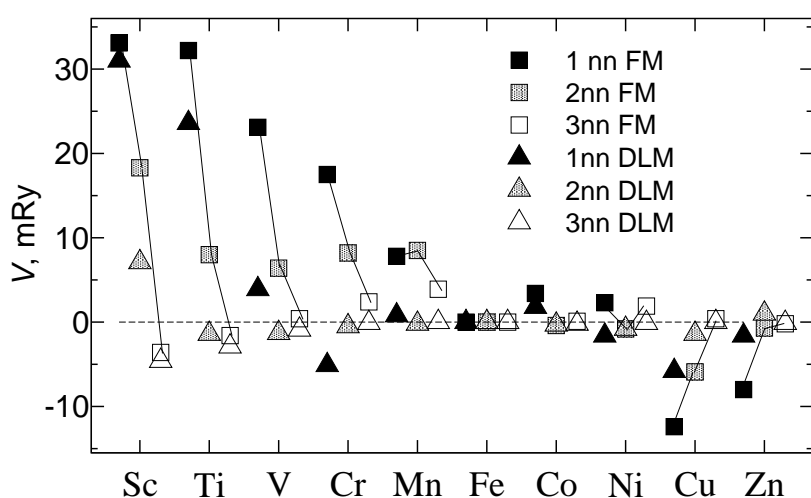


Рис. 2: Энергия эффективного парного взаимодействия для различных легирующих элементов в зависимости от номера координационной сферы и магнитного состояния Fe [A7]. Отрицательная энергия взаимодействий соответствует притяжению между примесными атомами, положительная — отталкиванию

ри, что приводит к нарушению правил Юм-Розери, определяющих растворимость в бинарных системах [A7].

Полученные результаты выявляют микроскопические механизмы, определяющие растворимость легирующих элементов, их влияние на фазовую стабильность и структурное состояние сталей.

Взаимодействия вакансии и растворенных примесей играют важную роль в диффузионно-контролируемых процессах, таких, как упорядочение или распад, которые происходят в сплавах при термической обработке или при облучении. Взаимодействия вакансия-примесь в ОЦК Fe были изучены в пределе низкой концентрации примеси в двух предельных случаях, соответствующих упорядоченному ФМ состоянию и полностью неупорядоченному ПМ состоянию [A3, A6]. Рассчитанные взаи-

Установлено, что переход в ПМ состояние приводит к увеличению энергии растворения для элементов, лежащих в 3d ряду левее Fe и к уменьшению — для элементов правее Fe. Исключение составляют ближайшие к Fe элементы Mn, Cr, Ni, Co, для которых предсказано аномальное изменение растворимости в ОЦК Fe при повышении температуры выше точки Кюри

модействия вакансий с растворенными элементами в ФМ  $\alpha$ -Fe сравнены с теоретическими и экспериментальными исследованиями, которые были проведены в упорядоченном ФМ состоянии. Взаимодействия на первых ближайших соседях оказываются отрицательными (соответствуют притяжению) и имеют параболическое поведение в зависимости от порядкового номера растворенного элемента (с минимумом в середине  $3d$  серии в связи с магнетизмом примесей) [А6]. Взаимодействия на второй координационной сфере почти также сильны, как на первой, но демонстрируют слабую зависимость от атомного номера примеси.

Обнаружено, что магнитный порядок оказывает сильное влияние на взаимодействия вакансий с растворенными элементами. Систематическое исследование взаимодействия вакансии с примесями  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  показало, что общей закономерностью является уменьшение энергии взаимодействия при переходе в ПМ состояние [А3,А6]. Количественно большой эффект (более 0.1 эВ) на взаимодействия вакансия-примесь от магнитного разупорядочения получен: для элементов, которые образуют прочные химические связи с железом (все рассмотренные элементы  $3p$ , Al – S); для элементов, которые практически не растворимы в железе (Cu и Ag); для элементов, которые образуют большие магнитные моменты в железной матрице (Cr и Mn) [А6].

**В четвертой главе** исследовано формирование ближнего порядка, связанное с магнитным превращением, в Fe-Si и Fe-Al твердых растворах на основе расчетов «из первых принципов». Сплавы Fe-Si и Fe-Al составляют основу магнитомягких материалов и широко применяются в электротехнике. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [А4,А5].

Показано, что эффективные взаимодействия зависят от магнитного состояния матрицы и определяются общей намагниченностью. Полученные результаты показывают ключевую роль магнитного состояния матрицы в формировании атомного ближнего порядка в этих сплавах. На Рисунке 3 представлены энергии эффективных парных химических взаимодействий  $V(R_n)$  для Fe - 8 ат.%Si и Fe - 20 ат.%Al, рассчитанные SGPM методом для различных магнитных состояний, отличающихся величиной полной намагниченности ( $m = M/M_{max}$ , где  $M$  — общая намагниченность,  $M_{max}$  — максимальная намагниченность) [А4]. Как видно из Рисунка 3 для всех магнитных состояний взаимодействие является короткодействующим (практически ограничено двумя координационными

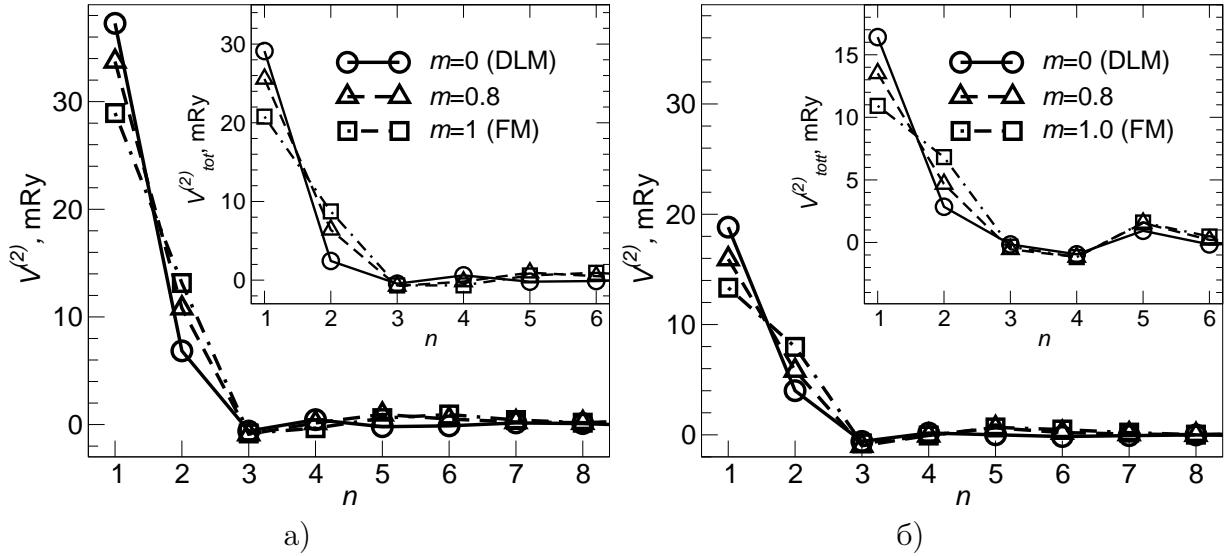


Рис. 3: Химический вклад в эффективные парные взаимодействия в сплавах Fe-Si (а) и Fe-Al (б) в зависимости от номера координационной сферы  $n$  для различных магнитных состояний ОЦК Fe:  $m = 0$  в состоянии DLM;  $m = 0.8$  в состоянии PDLM;  $m = 1$  в ФМ состоянии. На вставках приведены энергии эффективных парных взаимодействий с учетом атомных релаксаций [A4]

сферами) и соответствует эффективному отталкиванию между атомами, что предотвращает распад этих сплавов. Такое поведение согласуется с широкими областями растворимости на Fe-Si и Fe-Al фазовых диаграммах.

Для обеих систем переход к ПМ состоянию при повышении температуры к  $T_C$  и выше приводит к снижению взаимодействий для второй координационной сферы и увеличению взаимодействий для первой координационной сферы. Энергии эффективных парных взаимодействий с учетом энергий деформационных взаимодействий показаны на вставке Рисунка 3. Видно, что при переходе в ПМ состояние энергия взаимодействия существенно понижается для вторых соседей, возрастает для первых соседей и мало изменяется в остальных случаях [A4]. Важной особенностью, обнаруженной в данной работе, оказалось существенное изменение эффективных Si-Si и Al-Al взаимодействий при переходе из ФМ в ПМ состояние.

Изменения в заполнении определенных координационных сфер в зависимости от температуры в Fe-Si и Fe-Al разбавленных твердых растворах ясно видны из Рисунка 4, где показаны параметры ближнего порядка  $\alpha_n$ , полученные моделированием методом Метрополис Монте-Карло с рассчитанными из «первых принципов» кластерными взаимодействии-

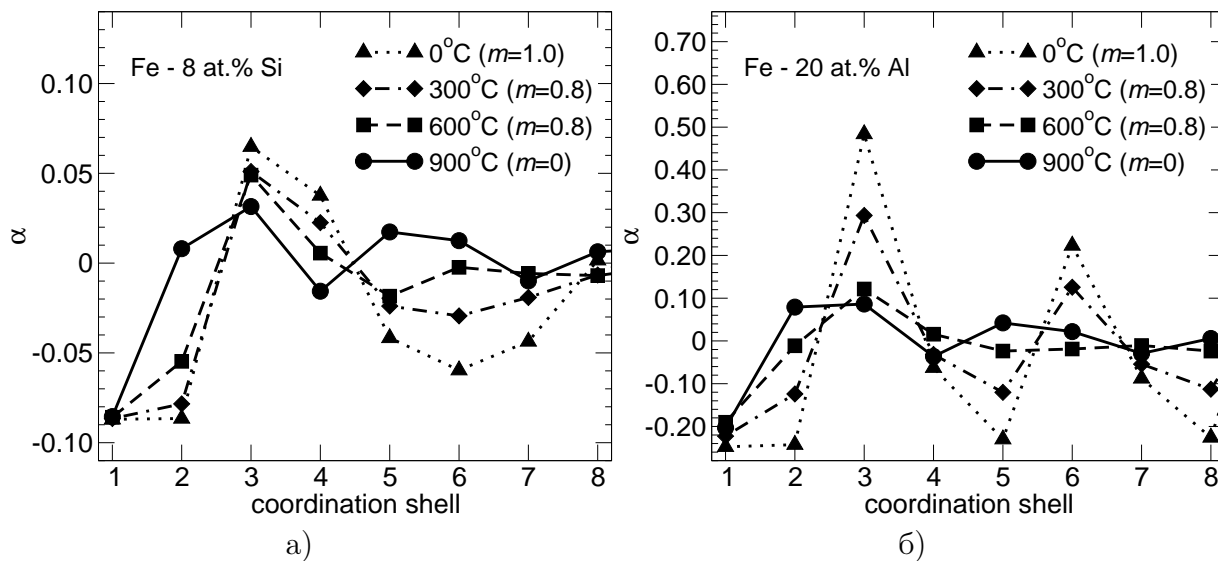


Рис. 4: Параметры ближнего порядка Уорена-Каули в сплавах Fe-Si (а) и Fe-Al (б) для различных температур, соответствующих определенной намагниченности  $m$  [A4]

ями. Было обнаружено, что атомы растворенного элемента предпочитают быть в 3-ей координационной сфере относительно друг друга для  $T < T_C$ , что соответствует  $D0_3$  структуре. Распределение атомов значительно отличается для температур  $T > T_C$ , а параметры ближнего порядка характерны для структуры B2 [A4, A5].

Согласно полученным результатам в ПМ состоянии неупорядоченные твердые растворы стабильны при концентрациях менее 6 ат.-% Si и 12 ат.-% Al для соответствующих сплавов. B2 тип ближнего порядка формируется в следующих диапазонах концентраций: 8–10 ат.-% Si в Fe-Si сплавах и 15–20 ат.-% Al в Fe-Al сплавах при температурах  $T > T_C$ .  $D0_3$  тип ближнего порядка формируется в диапазонах концентраций 6–10 ат.-% Si в Fe-Si и 12–20 ат.-% Al в Fe-Al сплавах в ФМ состоянии ( $T < T_C$ ) [A4].

Увеличение концентрации Si и Al вызывает заполнение 2-ой или/и 3-ей координационной сферы, когда позиции, соответствующие более дальним сферам, исчерпаны. Этот геометрический принцип заполнения играет существенную роль не только в формировании ближнего порядка, но и в формировании дальнего порядка.

Атомный ближний порядок B2 формируется предпочтительно в ПМ состоянии ( $T > T_C$ ), а атомный ближний порядок  $D0_3$  соответствует равновесному состоянию сплавов в ФМ состоянии ( $T < T_C$ ). Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в спла-



вах Fe-Si и Fe-Al; ближний порядок типа B2 формируется в ПМ состоянии и фиксируется при охлаждении, в то время как в ФМ состоянии равновесным является ближний порядок типа D0<sub>3</sub> [A4,A5].

Таким образом, результаты моделирования методом Монте-Карло с первопринципными эффективными взаимодействиями показывают, что параметры ближнего порядка в этих сплавах качественно меняются от D0<sub>3</sub> до B2, когда температура повышается и становится выше температуры Кюри. Основной причиной этого является зависимость эффективных взаимодействий от магнитного состояния матрицы ОЦК Fe.

Показано, что пары атомов Si в положении вторых соседей, сформированные в ПМ состоянии, будут сохраняться при охлаждении в область температур  $T < T_C$ , поскольку их диффузионная перестройка требует преодоления значительного энергетического барьера. В результате образовавшиеся пары вторых соседей Si в ПМ состоянии, характерные для ближнего порядка типа B2, сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией [A5].

**В пятой главе** исследован распад в Fe-Cu и Fe-Cu-X (X = Ni, Mn) сплавах с использованием комплексного подхода, который включает расчеты «из первых принципов» эффективных взаимодействий и статистическо-механическое (Монте-Карло) моделирование. Результаты Монте-Карло моделирования Cu растворимости и кластеризации находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [A1,A2,A8].

Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы вызывают дисперсионное упрочнение стали, обеспечивая высокую пластичность и вязкость разрушения. В то же время присутствие остаточных количеств меди в сталях, работающих под облучением, приводит к их охрупчиванию. Несмотря на то, что система Fe-Cu изучается в течение длительного времени, механизм формирования выделений меди, а также факторы, контролирующие этот процесс, остаются предметом дискуссий.

Основной термодинамической величиной, характеризующей растворимость Cu, а также стабильность твердого раствора по отношению к распаду, является энергия смешения неупорядоченного сплава. Показано, что энергия смешения для Fe-Cu сплавов существенно зависит от магнитного состояния [A1].

Вклад от колебаний решетки в энергию растворения рассчитан в зависимости от температуры с учетом теплового расширения решетки. Показано, что если принять во внимание тепловое расширение решетки, то результат для вибрационного вклада в энергию растворения уменьшается с температурой и становится несущественным вблизи температуры Кюри [A1].

Обнаружено, что эффективное взаимодействие в Fe-Cu сплавах значительно зависит от магнитной структуры матрицы. Происходит ослабление притяжения между атомами Cu при переходе из ФМ в полностью неупорядоченное ПМ состояние [A1,A2]. Эффективные парные взаимодействия могут быть выражены как [A1]:

$$V_p^{(2)} = \frac{1+m}{2}V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Cu}} + \frac{1-m}{2}V_p^{\text{Fe}\downarrow\text{Cu}} + \frac{(1-m^2)}{2}J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow}, \quad (3)$$

где  $V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Cu}}$  и  $V_p^{\text{Fe}\downarrow\text{Cu}}$  — парные эффективные взаимодействия для магнитных конфигураций со спином вверх и вниз соответственно. Они различны для ненулевой намагниченности и становятся такими же в модели неупорядоченных локальных магнитных моментов. В упорядоченном ФМ состоянии эффективные взаимодействия описываются только первым слагаемым.

Зависимость эффективных взаимодействий на 1-ой координационной сфере от намагниченности показана на Рисунке 5. Также эффективные взаимодействия зависят от концентрации. Фактически такая концентрационная зависимость определяется локальными изменениями в электронной и магнитной структуре сплава, вызванными растворением Cu в Fe.

Рассчитаны эффективные взаимодействия в тройных системах Fe-Cu-Ni и Fe-Cu-Mn [A8]. Cu-Cu взаимодействия слабо зависят от присут-

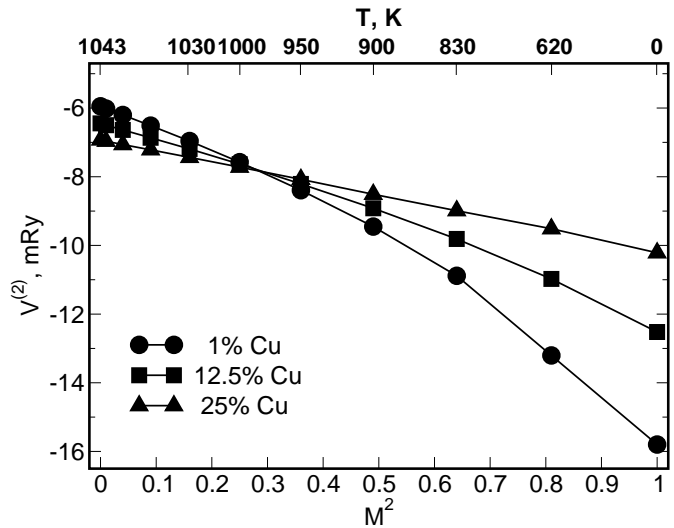


Рис. 5: Зависимость эффективных химических парных взаимодействий на ближайших соседях  $V_1^{(2)}$  от квадрата намагниченности  $M^2$  [A1]. Температурная шкала, которая совпадает со значением намагниченности Fe, показана сверху

ствия Mn и Ni. Большой вклад в энергию сплава вносят взаимодействия Ni-Cu и Mn-Cu, которые зависят от магнитного состояния матрицы и немонотонно изменяются с расстоянием между примесями. В ФМ состоянии на первой координационной сфере в обоих случаях имеет место притяжение между примесными атомами, которое значительно больше для пар Cu-Ni. Для пар Cu-Mn притяжение на 1-ой координационной сфере сменяется отталкиванием на расстоянии от 2-ой до 4-ой координационной сферы, в то время как для Cu-Ni на всех координационных сферах сохраняется притяжение. При переходе к парамагнитному состоянию притяжение на 1-ой координационной сфере уменьшается, причем для Cu-Mn наблюдается переход от притяжения к небольшому отталкиванию.

Для моделирования распада в Fe-Cu сплаве и определения температуры начала выделения меди из Fe-Cu твердого раствора было проведено Монте-Карло моделирование в каноническом ансамбле с использованием эффективных взаимодействий, которые зависят от температуры через намагниченность. Полученный таким образом предел растворимости меди от температуры изображен на Рисунке 6 для двух наборов эффективных взаимодействий, которые сравнены с экспериментальными данными.

Уменьшение энергии растворения Cu в ОЦК Fe выше  $T_C$  обусловлено ослаблением эффективных парных взаимодействий на ближайших соседях в ПМ состоянии по сравнению с ФМ состоянием. Таким образом, изменение наклона линии растворимости (Рисунок 6) с температурой около  $T_C$  происходит вследствие изменения магнитного упорядочения в зависимости от намагниченности.

На Рисунке 6, для сравнения, показана растворимость, оцененная в одноузельном приближении среднего поля:

$$c = \exp(-E_{sol}/k_B T), \quad (4)$$

где  $E_{sol}$  — энергия растворения. Для это использованы рассчитанные энергии растворения, 46.2 mRy в ФМ состоянии и 28.8 mRy в ПМ состоянии. Для промежуточных магнитных состояний использовалось приближение, что энергия растворения изменяется пропорционально квадрату намагниченности. Как видно из Рисунка 6, если энергии растворения, зависящие от магнитного состояния, использо-

вать для расчета растворимости, то результаты для всех температур находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

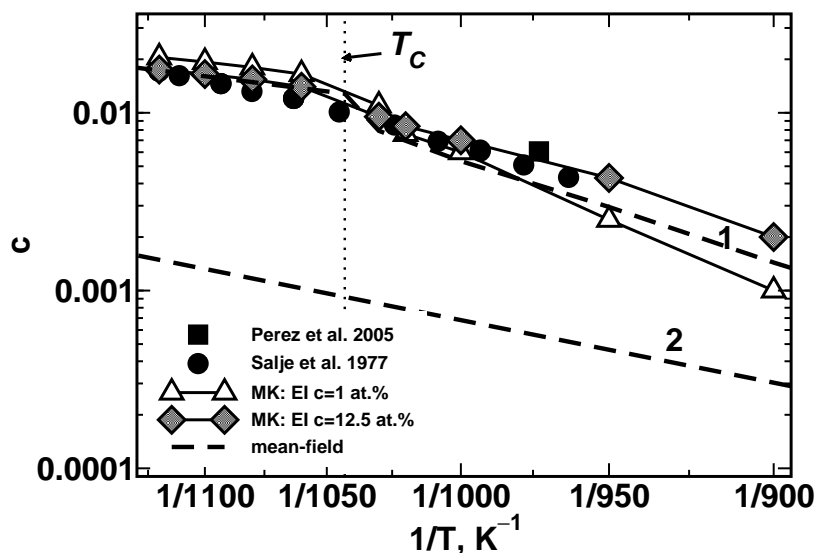


Рис. 6: Рассчитанная растворимость Cu (начало кластеризации) [A1] показана вместе с экспериментальными данными: темные круги <sup>11</sup> и квадраты <sup>12</sup>. Монте-Карло результаты показаны для эффективных взаимодействий для концентраций 1 ат.% и 12.5 ат.% Cu. Штрих линиями показаны расчеты растворимости в приближении среднего поля как для энергии растворения, зависящие от магнитного упорядочения (линия 1), так и для энергии растворения в ФМ состоянии (линия 2). Температура Кюри показана вертикальной пунктирной линией

таты показывают, что магнетизм вносит определяющий вклад в термодинамические свойства сплава, влияя на предел растворимости, а вибрационный вклад около температуры Кюри (900–1100 К) мал и им можно пренебречь [A1]. Однако экспериментальное наблюдение эффекта магнетизма на растворимость Cu в ОЦК Fe маскируется наличием магнитного ближнего порядка и постепенным уменьшением намагниченности при приближении к температуре  $T_C$ .

<sup>11</sup>Salje, G. The diffusion and solubility of cooper in iron / G. Salje, M. Feller-Knipmeier // Journal of Applied Physics. — 1977. — Vol. 48, No. 5. — P. 1833–1839.

<sup>12</sup>Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe / M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige, G. Covarel // Philosophical Magazine. — 2005. — Vol. 85, No. 20. — P. 2197–2210.

Однако, если использовать энергию растворения для ФМ состояния ( $T = 0$ ), то оценка растворимости в приближении среднего поля значительно отличается от результатов МК моделирования при конечных температурах. Таким образом, ясно, что существенное увеличение растворимости Cu в Fe при приближении к температуре Кюри имеет магнитное происхождение: притяжение между Cu атомами становится значительно слабее, чем в ФМ состоянии [A1].

Полученные резуль-

Ранние стадии распада тройных сплавов Fe-Cu-Ni и Fe-Cu-Mn исследованы в рамках комплексного подхода, включающего первопринципный расчет параметров взаимодействий и Монте-Карло моделирование [A8]. Показано, что протекание распада в ОЦК-системах Fe-Cu-Ni и Fe-

Таблица 1: Изменения температуры распада при легировании Ni или Mn, К

ферромагнитное состояние, $m = 0.8$				
X	Fe-0.2%Cu	Fe-0.2%Cu-1%X	Fe-0.2%Cu-2%X	Fe-0.2%Cu-3%X
Ni	900	930	950	960
Mn	900	910	900	910
парамагнитное состояние, $m = 0$				
X	Fe-1 %Cu	Fe-1 %Cu-1%X	Fe-1%Cu-2%X	Fe-1%Cu-3%X
Ni	1040	1060	1070	1080
Mn	1040	1040	1030	1040

Cu-Mn существенно зависит от магнитного состояния матрицы. Ni способствует образованию выделений Cu и располагается внутри и на границе частицы. Mn взаимодействует с Cu значительно слабее, чем Ni, и располагается на межфазной границе. В Таблице 1 представлены изменения температуры распада Fe-Cu при легировании Ni или Mn в ферромагнитном и парамагнитном состоянии. С увеличением содержания Ni уменьшается термодинамическая устойчивость твердого раствора Fe-Cu (увеличивается температура распада). В то же время влияние Mn на устойчивость сплава гораздо слабее. Он образует метастабильные сегрегации на межфазной границе, которые не способствуют росту выделений [A8].

## Основные результаты и выводы

**В заключении** приведены основные выводы, полученные в ходе диссертационного исследования:

1. Впервые систематически в рамках первопринципного подхода исследованы сплавы на основе ОЦК железа как в ферромагнитном, так и парамагнитном состояниях. Показано, что энергии растворения и энергии взаимодействия элементов закономерно изменяются в зависимости от положения элемента в Периодической Таблице им Д. И. Менделеева и существенно зависят от магнитного состояния железа.

2. Систематическое исследование взаимодействия вакансии с примесями  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  элементов показало, что общей закономерностью является уменьшение энергии взаимодействия при переходе в парамагнитное состояние.
3. На основании первопринципных расчетов и Монте-Карло моделирования дано объяснение формирования ближнего порядка в магнитомягких сплавах Fe-Si и Fe-Al. Показано, что в Fe-Si и Fe-Al сплавах ближний порядок типа B2 формируется при  $T > T_C$  и наследуется при закалке, а ближний порядок D0<sub>3</sub> является предпочтительным при температурах  $T < T_C$ .
4. Впервые на основе результатов первопринципных расчетов исследовано влияние магнетизма на межатомные взаимодействия и формирование выделений меди в ОЦК железе. Показано, что учет изменения магнитного состояния ОЦК железа с температурой является необходимым для корректного описания растворимости меди в железе. Показано, что Ni способствует образованию выделений меди, содействуя распаду в системе Fe-Cu; атомы Ni располагаются внутри и на границе частицы. Легирование Mn слабо влияет на распад в системе Fe-Cu; атомы Mn располагаются на межфазной границе, образуя рыхлую оболочку вокруг выделения.

Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., профессору Ю. Н. Горностыреву, а также научным консультантам д. ф.-м. н., профессорам А. В. Рубану и П. А. Коржавому.

### **Список публикации автора по теме диссертации:**

- A1 Role of magnetism in Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe / O. I. Gorbatov, I. K. Razumov, Yu. N. Gornostyrev, V. I. Razumovskiy, P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88, No 17. — P. 174113-1–174113-13.
- A2 Effect of magnetism on precipitation of Cu in bcc Fe / O. I. Gorbatov, A. V. Ruban, P. A. Korzhavyi, Yu. N. Gornostyrev // Materials Research Society Symposium Proceedings. — 2009. — Vol. 1193. — P. 469–476.

- A3 Dependence of vacancy-solute interactions on magnetic state in dilute iron-based alloys / O. I. Gorbатов, P. A. Korzhavyy, A. V. Ruban, Yu. N. Gornostyrev // Solid State Phenomena. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 979–984.
- A4 Effect of magnetism on short-range order formation in Fe-Si and Fe-Al alloys / O. I. Gorbатов, Yu. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov, A. V. Ruban // Solid State Phenomena. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 618–623.
- A5 Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо-кремний / О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, А. В. Рубан, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 2011. — Т. 139, №5. — С. 969–982.
- A6 Vacancy-solute interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations / O. I. Gorbатов, P. A. Korzhavyy, A. V. Ruban, B. Johansson, Yu. N. Gornostyrev // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — Vol. 419, No. 1–3. — P. 248–255.
- A7 Влияние магнетизма на растворимость  $3d$  элементов в ОЦК Fe. Результаты первопринципных исследований / О. И. Горбатов, С. В. Окатов, Ю. Н. Горностырев, П. А. Коржавый, А. В. Рубан // Физика металлов и металловедение. — 2013. — Т. 114, №8. — С. 698–710.
- A8 Влияние Ni и Mn на образование выделений меди в  $\alpha$ -Fe / О. И. Горбатов, Ю. Н. Горностырев, П. А. Коржавый, А. В. Рубан // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр., вып. 6, Под ред. В.Н. Урцева — Магнитогорск, 2010. — С. 198-212.

