

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО  
ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ УРАЛЬСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
Горностырев Ю. Н.

Екатеринбург – 2014

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| Введение   | 4  |
| Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТЕРМОДИНАМИКЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЦК Fe                               | 11 |
| 1.1. Равновесные свойства твердых растворов: распад и упорядочение . . . . .                               | 11 |
| 1.2. Экспериментальные данные о распаде твердых растворов замещения выше и ниже температуры Кюри . . . . . | 17 |
| 1.3. Модельные представления о магнитном вкладе в свободную энергию . . . . .                              | 19 |
| 1.4. Первопринципные исследования фазовых равновесий в магнитно-разупорядоченных сплавах . . . . .         | 26 |
| 1.5. Постановка задачи исследования . . . . .  | 30 |
| Глава 2. МЕТОДЫ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ   | 31 |
| 2.1. Первопринципные методы . . . . .  | 31 |
| 2.2. Моделирование неупорядоченных сплавов . . . . .   | 43 |
| 2.3. Эффективные взаимодействия . . . . .  | 50 |
| 2.4. Статистическое моделирование при конечных температурах . . . .  | 54 |
| 2.5. Выводы . . . . .  | 59 |
| Глава 3. РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОЦК Fe   | 61 |
| 3.1. Введение . . . . .  | 61 |
| 3.2. Возмущения, вносимые примесями . . . . .  | 64 |
| 3.3. Энергии растворения и смешения $3d$ элементов в ОЦК железе . . .                                      | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4. Энергии взаимодействия между атомами легирующих элементов в двойных системах . . . . .               | 76  |
| 3.5. Расчет взаимодействий примесей замещения с вакансиями . . . . .                                      | 79  |
| 3.6. Эффект магнитного упорядочения . . . . .   | 91  |
| 3.7. Выводы . . . . .   | 100 |
| Глава 4. МАГНЕТИЗМА В ФОРМИРОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В Fe-Si И Fe-Al СПЛАВАХ                               | 103 |
| 4.1. Экспериментальное исследование формирования ближнего порядка в Fe-Si и Fe-Al . . . . .               | 103 |
| 4.2. Расчет энергий эффективных взаимодействий в Fe-Si и Fe-Al . . . . .                                  | 107 |
| 4.3. Моделирование формирования ближнего порядка . . . . .  | 111 |
| 4.4. Механизм стабилизации ближнего порядка в Fe-Si при закалке . . . . .                                 | 116 |
| 4.5. Выводы . . . . .   | 119 |
| Глава 5. РАСПАД В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Fe-Cu  | 121 |
| 5.1. Влияние нановыделений Cu на прочностные свойства сталей . . . . .                                    | 121 |
| 5.2. Энергия растворения Cu в ОЦК железе: магнитный и вибрационный вклады . . . . .                       | 125 |
| 5.3. Расчет энергий межатомных взаимодействий в Fe-Cu сплавах для различных магнитных состояний . . . . . | 131 |
| 5.4. Монте-Карло моделирование первоначальных стадий выделения меди в Fe-Cu сплавах . . . . .             | 138 |
| 5.5. Влияние магнетизма на выделения меди в ОЦК железе . . . . .  | 145 |
| 5.6. Выводы . . . . .   | 150 |
| Заключение  | 152 |
| Список работ автора   | 154 |
| Литература  | 156 |

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [1].

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 [2]. 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 (см. обзор [3]). Влияние магнитного состояния на термодинамические характеристики было рассмотрено в рамках феноменологических подходов в работах К. Зенера [4], Г. Индена [5] и М. Хиллerta [6], что нашло дальнейшее развитие в термодинамических моделях, пригодных для практического применения (CALPHAD [7]).

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, когда определяющую роль играют кинетические фак-

торы. В этом случае особое значение приобретают закономерности, действующие на атомном уровне, 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, задаваясь только атомными номерами элементов в кристаллической структуре (расчеты из «первых принципов»). Определенный прогресс в изучении влияния магнитного состояния на поведение твердых растворов на основе ОЦК Fe в первопринципных исследованиях был достигнут в модели частично разупорядоченных локальных моментов, предложенной А. В. Рубаном [8] и позволяющей моделировать ферромагнитное состояние при приближении к температуре Кюри. Данная модель является развитием модели разупорядоченных локальных моментов, описывающей полностью разупорядоченное магнитное состояние в сплавах [9].

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 моделирования теории функционала электронной плотности;
- 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. Растворимость и взаимодействия 3d элементов в ОЦК Fe в ферромагнитном и парамагнитном состоянии и их зависимость от магнитного состояния железа.
2. Взаимодействия 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 состояния железа.
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  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  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. Показано, что 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 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 работ 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 формулам 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, природе их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внешних воздействий» и «исследование изменений различ-**

ных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств».

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях [10–17], в том числе 7 статей в российских и зарубежных журналах [10–16], 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.

## Глава 1

# СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТЕРМОДИНАМИКЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЦК Fe

В данной главе проведен обзор работ, посвященный исследованию влияния магнитного состояния железа 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 парамагнитном состоянии. Сформулированы цель работы и задачи исследования.

### 1.1. Равновесные свойства твердых растворов: распад и упорядочение

Фазовые превращения, происходящие при изменении температуры, имеют большое значение в современной технологии получения металлических материалов 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 (старение, отпуск), формирующих свойства сплавов, например, конструкционных высокопрочных сплавов, сплавов с особыми магнитными свойствами [2].

Распад твердых растворов сопровождается изменением их физических и механических свойств, и особенностью процессов распада твердых растворов во многих сплавах является разнообразие продуктов распада и структурных состояний [2]. Процесс распада пересыщенного твердого раствора часто многостадийен. Число стадий выделения для сплавов одной и той же системы зависит от состава сплава и от температуры. Чем выше степень пересыщения твердого раствора, тем больше стадий распада, различающихся,

прежде всего, по природе продуктов распада. На разных стадиях распада превращение может включать и чисто диффузионные перераспределения компонентов без изменений в кристаллической структуре, и перераспределения атомов, связанные с упорядочением, и перестройки кристаллической структуры по разным механизмам, в том числе и по мартенситному [2, 18].

В настоящей работе изучаются твердые растворы замещения на основе ОЦК железа (так называемые первичные твердые растворы). При легировании железа существуют области составов и температур, в которых происходит образование твердых растворов замещения (под растворением подразумевается включение атомов растворенного компонента в кристаллическую матрицу растворителя). Размер области существования твердого раствора может варьироваться от практически нулевой до неограниченной растворимости, при этом достаточно часто наблюдается ограниченная растворимость. Причины ограниченной растворимости могут быть различны, например, наличие у сплавляемых компонентов различных кристаллических структур ведет к наличию предела растворимости.

После изучения большого количества бинарных сплавов Юм-Розери сформулировал ряд правил, позволяющих предсказать возможность образования твердых растворов замещения [19]:

- неограниченная растворимость возможна, если кристаллические решетки растворённого элемента и растворителя одинаковы;
- различие атомных радиусов не должно превышать 15%;
- различия в электроотрицательности (химическом сродстве) компонентов не должны быть большими;
- различие числа валентных электронов у атомов не должно быть значительным.

При нарушении одного из этих правил можно ожидать либо низкой растворимости, либо образования интерметаллических соединений. Зави-

симось предельной растворимости от температуры  $T$  можно описать с помощью уравнения Аррениуса:

$$c = \exp\left(-\frac{E_{sol}}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $E_{sol}$  — теплота растворения, которая является важной величиной, определяющей растворимость.

При понижении температуры растворимость уменьшается, поэтому твердый раствор  $\alpha$ , являясь термодинамически устойчивой гомогенной фазой при определенной температуре, при понижении температуры становится пересыщенным и термодинамически неустойчивым. При этом из гомогенной фазы твердого раствора образуется новая фаза  $\beta$  по реакции  $\alpha \rightarrow \beta$ . При распаде фаза  $\beta$  обладает той же кристаллической структурой, что и  $\alpha$ , но отличается по составу; если  $\beta$  отличается от  $\alpha$  и по структуре, и по составу, то фазовое превращение рассматривается как выделение [20].

Бинарные сплавы  $A_{1-c}B_c$  классифицируются как упорядочивающиеся, для которых минимум энергии достигается путем формирования упорядочения, где атомы А преимущественно окружены атомами В и *vice versa*, и распадающиеся сплавы, для которых атомы одного сорта притягиваются друг к другу и образуют две фазы, обогащенные элементами А и В. Эффективные парные взаимодействия  $V^{(2)}(\mathbf{r})$  количественно соответствуют изменению энергии смешения при изменении расположения атомов, разделенных вектором  $\mathbf{r}$ . С точки зрения межатомных потенциалов при изменении конфигурации двух АВ связей, первоначально присутствующих в системе, на одну АА и одну ВВ связи (что обозначено как  $V_{AA}(\mathbf{r})$ ,  $V_{BB}(\mathbf{r})$  и  $V_{AB}(\mathbf{r})$ ) эффективные парные взаимодействия выражаются в виде [18]:

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = V_{AA}(\mathbf{r}) + V_{BB}(\mathbf{r}) - 2V_{AB}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.2)$$

$V^{(2)}(\mathbf{r}) < 0$  соответствует распаду на две фазы,  $V^{(2)}(\mathbf{r}) > 0$  соответствует упорядочению.

Система стремится к минимуму свободной энергии, которая достигается путем перераспределения атомов. Физической причиной перераспределения атомов являются взаимодействия между атомами компонентов, составляющих твердый раствор [18], а механизмом перераспределения являются диффузионные процессы. При низких температурах, когда характерный потенциал межатомного взаимодействия  $W \sim V^{(2)}(\mathbf{r})$  существенно больше тепловой энергии  $k_B T$ , взаимное расположение атомов компонентов в твердом растворе будет определяться из условия минимума внутренней энергии [18]. При высоких температурах энергией межатомного взаимодействия можно пренебречь по сравнению с тепловой энергией, в этом случае сплав ведет себя как идеальный твердый раствор: атомы компонентов хаотически распределены по узлам кристаллической решетки. Таким образом, вне зависимости от типа взаимодействия в твердом растворе, его высокотемпературное состояние всегда является неупорядоченным. Распад — кластеризация или упорядочение — имеет место в промежуточной области температур, когда  $W/k_B T \sim 1$  [18]. В упорядочивающихся сплавах межатомные взаимодействия приводят к минимуму внутренней энергии при периодическом чередовании атомов разного сорта (например, если атомы одного компонента оказываются окруженными атомами другого компонента). В противоположном случае, когда энергетически предпочтительными являются конфигурации, в которых каждый атом стремится окружить себя одноименными атомами, в системе протекает кластеризация (происходит распад).

Упорядочение и распад могут быть описаны из взаимодействий с помощью модели среднего поля Горского-Брэгга-Вильямса [21, 22], которая имеет дело только с статистически усредненным заполнением атомных позиций, что исключает корреляцию в расположении атомов и тем самым не учитывает ближний порядок. Это позволяет применять данную модель выше температуры упорядочения.

Метод Монте-Карло (МК), учитывающий опосредованно эффект локального атомного окружения, позволяет получить максимально приближенное описание атомной структуры к реальной структуре [23]. Тем не менее следует отметить, что метод Монте-Карло, также как и другие методы моделирования, требует подходящих параметров взаимодействий [24].

Промежуточное положение между Монте-Карло моделированием и моделью Горского-Брэгга-Вильямса занимает метод вариации кластеров (cluster variation method, SVM) предложенный Кикучи [25], который рассматривает взаимодействия между атомами в кластере и позволяет использовать большое количество комбинаций кластеров различных размеров. Эффективные кластерные взаимодействия или эффективные взаимодействия (ЭВ) могут быть получены с использованием метода, разработанного Коннолли и Вильямсом [26]. Данные взаимодействия независимы от состава сплава. SVM является достаточно эффективным методом, который позволяет учитывать взаимодействия атомов в различных кластерах и отражает большее разнообразие взаимодействий атомов в сплавах [25, 27–30]. Тем не менее, для получения длинно-действующих взаимодействий необходимо включать в расчеты достаточно много структур [24], что приводит к увеличению вычислительных затрат. Эта проблема решается путем выбора структур для сопоставления энергий [31, 32].

Использование большого количества атомов в кластере [27, 30] увеличило время расчетов. Чтобы уменьшить затраты времени для расчетов многокомпонентных фазовых диаграмм, используется приближение для расчета конфигурационной энтропии, так называемое кластер-сайт приближение [33], которое близко к квазихимической модели [34].

Обобщенный метод возмущений (general pertrubation method, GPM), предложенный Дюкастелль и Готье [35], позволяет рассчитать энергию упорядоченных фаз и описывать влияние температуры на процесс разупорядочения. Энергия упорядочения определяется как разница энергий упорядо-

ченной фазы и неупорядоченной фазы, соответствующей высокотемпературному состоянию. В этом случае энергия упорядочения записывается в виде разложения через концентрационно-зависимые эффективные кластерные взаимодействия  $n$ -го порядка [36, 37]. Это требует вычислений зонной структуры и энергий с достаточной точностью для разных концентраций по всему диапазону состава сплава [24]. Взаимодействия, рассчитанные GPM, являются концентрационно-зависимыми, поэтому необходимо рассчитывать взаимодействия для различных составов многокомпонентных сплавов. Данный метод позволяет описывать локальные эффекты, а также рассчитывать как атомно-неупорядоченные сплавы любой концентрации, так и магнитно-неупорядоченные системы. Помимо этого аспекта, метод привлекателен тем, что позволяет вычислять многие свойства и правильно предсказывать важные тенденции в свойствах как упорядоченных, так и неупорядоченных соединений переходных металлов [38, 39].

Таким образом, равновесные свойства твердых растворов могут быть описаны разнообразными методами от фенологических до первопринципных расчетов. Первопринципные методы разделяются на две группы: первая включает методы, описывающие упорядоченные системы при 0 К, включая кристаллографическое строение и химическую связь и определяют энергию упорядочения различных фаз, при последующем добавлении подходящих выражений энтропии (включая структурную) для расчетов при конечных температурах [24]. Второй подход вначале описывает высокотемпературную неупорядоченную фазу и получает значения для энергии упорядочения, которую затем можно использовать для получения свойств упорядоченных фаз [24]. Второй подход, использующий GPM-взаимодействия, предпочтительней, так как может описывать атомно-неупорядоченные сплавы любого состава [39].



## 1.2. Экспериментальные данные о распаде твердых растворов замещения выше и ниже температуры Кюри

Химические взаимодействия в твердых растворах, их взаимосвязь с магнитным состоянием, а также их роль в локальном атомном порядке и в определении фазовых диаграмм сплавов переходных металлов привлекают внимание исследователей в течение многих лет, что отображено в следующих обзорах [3, 40], содержащих подробный анализ большого количества экспериментальных данных. Так, зависимость эффективных взаимодействий и соответственно ближнего порядка от магнитного состояния матрицы вблизи температуры Кюри для Fe-V сплавов, получена экспериментально в [41]. Влияние магнетизма на атомный ближний порядок в Fe-Al показано в [42], там же отмечается отличие взаимодействий в ферромагнитном и парамагнитном состояниях, полученных из экспериментальных данных.

Во многих случаях фазовые превращения в твердых растворах могут рассматриваться как результат перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки. Согласно [18] возможны два случая:

1. перераспределение атомов происходит в масштабах, соизмеримых с межатомными расстояниями, и приводит к появлению упорядоченной фазы;
2. перераспределение атомов происходит в масштабах, существенно превышающих межатомные расстояния, при этом происходит расслоение однородного твердого раствора на две или более фазы, отличающихся друг от друга составом.

Фазовые превращения, требующие перераспределения атомов, контролируются диффузией, что ограничивает во многих случаях возможность наблюдения влияния магнитного состояния на распад, так называемый «металлургический фактор» [40]. В растворах замещения основной механизм диффузии — вакансионный. Следовательно, релаксация системы к равно-

весному состоянию будет определяться атомной подвижностью. Время релаксации  $\tau$  характеризует время установления термодинамического равновесия и хорошо описывается в первом приближении законом Аррениуса [40]. Из закона Аррениуса следует сильная температурная зависимость атомной подвижности, и процессы релаксации могут занять различное время. Таким образом, время релаксации зависит от размера системы и определяется энергией активации диффузии и предэкспоненциальным множителем [40]. В случае диффузии в железе энергия активации составляет 2–3 эВ [43].

Из-за зависимости диффузии от температуры в [40] сделаны следующие выводы: ниже определенной температуры  $T_L$  низкотемпературное равновесное состояние не будет достигнуто в течение разумного времени отжига; выше предельной температуры  $T_H$  высокотемпературное равновесное состояние не может быть заморожено закалкой. В сплавах переходных металлов значения  $T_L$ , как правило, порядка от 600 до 800 К и значения  $T_H$  от 900 до 1100 К [40]. Из существования нижней температуры  $T_L$  следует, что при низкой температуре диаграммы фазового равновесия не могут быть экспериментально определены и в ряде случаев основное состояние (например, упорядочение или кластеризация), предсказанное теоретически, не может быть обнаружено [40].

Кроме того, в окрестности температуры фазового превращения кинетика значительно замедляется [40, 44]. Этот фактор имеет особенно важное значение для нормальных фазовых превращений первого рода, которые контролируются диффузией. В этом случае время, необходимое для определения линии равновесия гораздо больше, чем соответствующее время в гомогенной фазе и при сравнении экспериментальных и расчетных диаграмм во многих случаях необходимо учитывать этот эффект. Поэтому примеров, иллюстрирующих непосредственно влияние магнитного перехода на линии фазовых диаграмм, не так много. В [3, 40] собраны экспериментальные данные о влиянии магнитного состояния на растворимость и упорядочение. Од-

ним из ярких примеров аномалии в кривых растворимости в непосредственной близости от температуры Кюри является отклонение от растворимости легирующих элементов в твердом растворе, которая описывается уравнением Аррениуса [3]. Более подробно примеры влияния магнитного состояния Fe на фазовую стабильность рассмотрены в последующих главах.

### 1.3. Модельные представления о магнитном вкладе в свободную энергию

При рассмотрении влияния магнитного упорядочения на фазовую устойчивость сплавов важно отметить, что при расчете фазовых диаграмм магнитное упорядочение можно рассматривать как отдельный эффект, происходящий без изменения других физических свойств. В таких случаях формальный учет магнитных эффектов в феноменологических термодинамических моделях достаточен для описания поведения чистых элементов и неупорядоченных сплавов.

В 1955 году К. Зенер в [4] отметил, что существенное влияние легирующих элементов в железе обусловлено изменением магнитного состояния сплава, при этом эффект может быть приблизительно описан путем изменения магнитной части энергии Гиббса и изменения температуры Кюри  $T_C$ , при этом не учитываются изменения магнитного момента  $\beta$  в зависимости от состава.

Для оценки магнитного вклада в [4] была предложена модель, в которой свободная энергия для сплава получалась из свободной энергии железа путем сдвигки для описания эффекта легирования на температуру Кюри. Вклад магнитного перехода в энергию Гиббса в железе и в сплавах на его основе обсуждается в [45], где приведены яркие примеры фазовых равновесий с аномалиями вблизи магнитного перехода.

Феноменологические термодинамические модели базируются на простейшей модели локализованных магнитных моментов [46]. Атомы в ферромагнетике содержат неспаренные электронные спины, которые, в основном, и определяют магнитный момент атома. В парамагнитном состоянии спины могут принимать различные направления, формируя магнитно-неупорядоченное состояние. Согласно модели локализованных магнитных спинов [46], неупорядоченное расположение дает вклад в энтропию, которая может быть оценена из соотношения Больцмана как [46, 47]:

$$S = R \ln(\beta + 1), \quad (1.3)$$

где  $\beta$  – магнитный момент атома, в единицах магнетона Бора. В ферромагнитном состоянии, ниже температуры Кюри  $T_C$ , магнитные моменты атомов расположены параллельно друг другу. При  $T \rightarrow 0$  для идеально упорядоченного состояния вклад в энтропию должен исчезнуть полностью. Экспериментальные измерения показывают, что  $\beta$  редко целое. Это ставит под сомнение локализованную модель спинов, но несмотря на это, метод часто используется и может рассматриваться в качестве удобного приближения.

Парамагнитное состояние выше температуры Кюри имеет более высокую энтропию и, таким образом, должно быть более стабильным при более высоких температурах. Ферромагнитное состояние становится стабильным ниже критической температуры, так как обладает более низкой энергией в этом состоянии. Когда беспорядок увеличивается при повышении температуры, энергия должна увеличиваться и магнитное превращение проявляется на зависимости теплоемкости от температуры, которая показывает, что изменение порядка происходит постепенно до  $T_C$ , но небольшая часть порядка все еще существует и выше  $T_C$ .

Введение дополнительного энтропийного слагаемого, связанного с магнитным вкладом в свободную конфигурационную энергию Гиббса в модели среднего поля Горского-Брэга-Вильямса [21, 22], позволяет учитывать маг-

нитный вклад в зависимости от температуры [48, 49]. Данная модель широко применяется к сплавам на основе ОЦК железа [24], где установлено, что в некоторых системах данный вклад производит изменение фазовой границы несмешиваемости.

Если магнитное поведение трактуется исключительно в терминах локализованных спинов, то используется тот же математический аппарат — гамильтониан Изинга, как и для конфигурационного упорядочения [50]. На самом деле такое предположение является очень упрощенным для реальных магнитных систем. Во многих металлических сплавах магнитные моменты имеют нецелое значение и весьма чувствительны к легированию, к локальному составу, к объему, что увеличивает трудности в расчетах для многокомпонентных сплавов. Поэтому на практике для описания многокомпонентных систем используют следующие подходы: либо предполагают упрощенное спиновое состояние для каждого магнитного компонента, либо описывают магнитное упорядочение полуэмпирически через изменение теплоемкости.

Первое упрощение для описания магнитного перехода порядок—беспорядок основано на предположении, что каждый атом имеет свой собственный магнитный момент, так называемая модель локализованных магнитных моментов (спинов), которая является весьма грубым приближением, особенно для  $3d$  металлов и их сплавов [51]. Тем не менее, данная модель достаточно широко используется в термодинамическом моделировании [7].

Величина изменения энергии Гиббса, связанная с магнитным упорядочением, может быть достаточно большой и поэтому включение магнитной энергии Гиббса очень важно, особенно для сплавов на основе Fe [24]. Это также означает, что ближний магнитный порядок выше температуры Кюри [52] может обеспечивать достаточно большой вклад в энергию Гиббса [24].

Используя предположение об изменении магнитной части энергии Гиббса и изменении температуры Кюри [4] для низкого содержания легирую-

щего элемента  $x$  в [53] было получено выражение для магнитного вклада в энергию Гиббса для сплавов на основе ОЦК железа:

$$G_{\text{Fe}}^m = x S_{\text{Fe}}^m \frac{\partial T_C}{\partial x}, \quad (1.4)$$

где  $S_{\text{Fe}}^m$  — магнитная энтропия в чистом ОЦК железе. Верхний индекс  $m$  используется для обозначения магнитных вкладов. Изменение магнитного вклада в энергию Гиббса в связи с добавлением легирующих элементов можно записать в следующем общем виде [6]:

$$\Delta G^m = G^m - x_A G_A^m - x_B G_B^m. \quad (1.5)$$

В сплаве можно использовать тот же тип описания магнитного вклада, как и для чистых элементов, вставив среднее значение атомных моментов для смеси элементов в сплаве  $\beta_{\text{alloy}}$  [54].

В альтернативном подходе, основанном на разделении эффектов от различных элементов [6], для бинарного сплава имеем:

$$\Delta G^m = x_A (G^m - G_A^m) - x_B (G^m - G_B^m). \quad (1.6)$$

Следуя оригинальной работе К. Зенера [4] можно пренебречь прямым влиянием легирующих элементов и описывать магнитный вклад от основного металла путем смещения энергии Гиббса для чистого металла вдоль оси температур на ту же величину, что и величина изменения температуры Кюри:

$$\Delta G^m = x_A [G_A^m(T - \Delta T) - G_B^m(T)]. \quad (1.7)$$

В [53] рассмотрено приближение для этого выражения, в котором ограничиваются первым членом в разложении и предполагается, что температура Кюри линейно зависит от содержания легирующих элементов, что фактически дает следующее выражение [55]:

$$\Delta G^m = -\Delta T x_A \frac{\partial G_A^m}{\partial x_B} = x_A x_B S_A^m \frac{\partial T_A}{\partial x_B}. \quad (1.8)$$

Магнитный эффект от легирования, таким образом, принимает форму модели регулярных растворов.

В [56] отмечено, что для вычисления линии несмешиваемости важно сохранить еще один член в разложении. Для получения уравнения для спинодали необходимо положить вторую производную энергии Гиббса равной нулю. Из-за большого эффекта магнетизма на теплоемкость вблизи температуры Кюри в [56] была предсказана область несмешиваемости, а также развитие «рога Нишизава» (Nishizawa horn) вдоль линии Кюри, который тяжело наблюдать экспериментально (см. раздел 1.2.). Тем не менее он был обнаружен экспериментально в Co-Cr [57].

Для описания магнитного вклада в настоящее время широко используются модели магнитного вклада, развитые на основе модели, предложенной Инденом [5], в которой были введены эмпирические приближенные формулы, описывающие теплоемкость ниже и выше температуры Кюри и таким образом, был описан переход от неупорядоченного магнитного состояния к упорядоченному состоянию. Следуя идее отделения магнитного вклада в теплоемкость от вибрационных и электронных вкладов [58], Инденом [5] была предложена магнитная модель для термодинамического моделирования, которая базируется на магнитном вкладе в теплоемкость в ферромагнитном и парамагнитном состоянии:

$$\begin{aligned} C_P^{FM} &= K^{FM} R \ln \frac{1 + \tau^3}{1 - \tau^3}, \quad \tau < 1 \\ C_P^{PM} &= K^{PM} R \ln \frac{1 + \tau^{-5}}{1 - \tau^{-5}}, \quad \tau > 1 \end{aligned} \quad (1.9)$$

где  $\tau = T/T_C$ ,  $T_C$  – температура Кюри.  $C_P^{FM}$  и  $C_P^{PM}$  – магнитный вклад в теплоемкость ниже и выше температуры Кюри,  $K^{FM}$  и  $K^{PM}$  – две феноменологические постоянные для ферромагнитного и парамагнитного состояния, которые могут быть определены путем интегрирования теплоемкостей:

$$H^m = \int_0^1 C_P^{FM}(\tau) d\tau + \int_1^\infty C_P^{PM}(\tau) d\tau \quad (1.10)$$

Магнитная энтропия может быть представлена через средний магнитный момент  $\bar{\beta}$  входящий в (1.11).

Развитие данной модели продолжилось в так называемом  $C_P$ -формализме, предложенном в [49]. Этот подход достаточно прост, легко применим для расчета фазовых диаграмм с достаточной точностью с эффектами дальнего и ближнего порядка. Недостаток подобных подходов заключается в том, что невозможно объяснить эффекты взаимного влияния магнитного и атомного упорядочения, а также необходима точная зависимость теплоемкости вблизи  $T_C$ .

Основываясь на этих положениях модели Индена феноменологическая магнитная модель была развита в [6]. Это так называемая модель Хиллерт-Ярл, где используя разложение в ряд Тейлора, была найдена зависимость свободной энергии Гиббса от температуры  $G^m$  в виде, удобном для реализации в компьютерных программах:

$$G^m(\tau) = RTg(\tau) \ln(\bar{\beta} + 1), \quad (1.11)$$

где  $g(\tau)$  — функция, которая определена в [6],  $\bar{\beta}$  — средний магнитный момент, который является важным параметром в моделях Индена и Хилерта-Ярла, определяющий максимальную магнитную энтропию и форму  $\lambda$  пика на кривой теплоемкости от температуры. Введение  $\beta$  и  $T_C$  в зависимости от состава в формализм Хилерта-Ярла обсуждалось в [47].

Хотя в настоящее время модель Индена-Хилерта-Ярла является общепринятой в качестве стандартной магнитной модели в CALPHAD (CALculation of PHAase Diagrams) [7, 24] и введена в программные пакеты, например, такие как THERMO-CALC [7], магнитные модели продолжают развиваться. Так в [59] была введена улучшенная магнитная модель, которая позволяет моделировать сплавы компонентов с различными магнитными свойствами, такими как ферромагнитными и антиферромагнитными. Для описания концентрационной зависимости в улучшенной магнитной



модели вместо среднего магнитного момента был введен так называемый эффективный магнитный момент [59], который может быть получен из расчетов «из первых принципов».

Другой аспект влияния магнитного упорядочения на фазовую устойчивость сплавов — это взаимное влияние атомного упорядочения или кластеризации и магнитного упорядочения в реальных сплавах, описание которых требует детального знания атомного и магнитного состояний, которые зависят от температуры и состава. В феноменологические модели для описания эффекта влияния атомного порядка на магнитные свойства сплавов переходных металлов включалась зависимость атомных магнитных моментов и локального окружения [40]. Такое описание трудно получить из феноменологического рассмотрения, и необходимы более точные физические модели. Поэтому важно не ограничиваться использованием только феноменологических моделей исследования учета влияния магнетизма на фазовые равновесия, но и использовать более точные физические модели, основанные на расчетах электронной структуры. Феноменологические термодинамические модели используют приближение локализованных магнитных моментов (спинов), которое является достаточно грубым приближением, не учитывающим зонный характер магнетизма, особенно для  $3d$  металлов и их сплавов [51]. Трудность в объяснении эффектов взаимного влияния магнитного и атомного упорядочения, а также отсутствие точной зависимости теплоемкости вблизи  $T_C$  делает актуальным использование расчетов «из первых принципов», которые дают удовлетворительное описание магнетизма  $3d$  металлов для ферромагнитного состояния и позволяют описывать парамагнитное состояние для конечных температур.

#### 1.4. Первопринципные исследования фазовых равновесий в магнитно-разупорядоченных сплавах

Учет влияния магнитного состояния матрицы на фазовые равновесия из первопринципных расчетов позволяет преодолеть ограничения феноменологических моделей [40]. Особенно эффективны методы на основе теории функционала электронной плотности [60, 61]. Взаимосвязь между магнетизмом и атомным упорядочением в сплавах переходных металлов исследована в [62] с помощью обобщенного метода возмущений, позволяющего учитывать зонный магнетизм, рассматривая сплав с заданным распределением магнитных моментов. Обобщенный метод возмущений позволяет определить химические и магнитные парные и многочастичные взаимодействия из электронной структуры [62].

Атомный ближний порядок в Fe-V и Fe-Al твердых растворах исследован в ферромагнитном и парамагнитном состоянии [63], где было показано, что Fe-V и Fe-Al проявляют B2 ближний порядок в парамагнитном состоянии, который ослабевает в Fe-Al и укрепляется в Fe-V при понижении температуры в ферромагнитном состоянии. Связь между магнетизмом и химическим ближним порядком исследована в ферромагнитных сплавах Fe-Co [64], где отмечена важность влияния магнетизма на химический ближний порядок.

Влияние магнитного состояния железа на поведение легирующих элементов обсуждалось в ряде недавних работ [8, 65–67], в которых исследовалась система Fe-Cr. В пределе разбавленных растворов магнитные моменты Cr примесей выстраиваются антипараллельно магнитным моментам Fe. При увеличении концентрации Cr в сплаве наблюдаются атомы Cr в положении ближайших соседей, имеющие антиферромагнитное обменное взаимодействие друг с другом. Это изменение (разрушение) Fe-Cr и Cr-Cr обменных взаимодействий приводит к постепенной потере магнитного момента на атомах Cr с увеличением Cr концентрации.

Описание системы можно значительно упростить, воспользовавшись разницей в масштабах времени, связанных с атомной и магнитной степенями свободы. Атомная конфигурация изменяется медленнее, чем спиновая динамика, обусловленная быстрыми электронными возбуждениями. Таким образом, можно интегрировать магнитные степени свободы. Для достаточно больших температур, превышающих температуру магнитного перехода, этот подход приводит к приближению среднего поля в модели разупорядоченных локальных моментов (disorder local moment, DLM) [9], которая удобна для описания магнитных сплавов в парамагнитном состоянии.

Магнитные возбуждения в Fe являются, в основном, поперечными магнитными возбуждениями — магноны или спиновые волны при низких температурах. При высоких температурах магнонная картина не работает из-за магнон-магнон взаимодействий, а также из-за других магнитных возбуждений, таких как продольные спиновые флуктуации (longitudinal spin fluctuations) [68]. Тем не менее, в ОЦК Fe эффект последних относительно мал, таким образом, можно по-прежнему использовать перенормированный подход Гейзенберга, в котором магнитные взаимодействия зависят от глобального магнитного состояния [10]. Фактически они также зависят от относительной ориентации магнитных моментов на двух близлежащих узлах, а также от глобальной намагниченности.

Магнитные обменные взаимодействия  $J_p^{\text{Fe}^\uparrow\text{Fe}^\uparrow}$  и  $J_p^{\text{Fe}^\uparrow\text{Fe}^\downarrow}$  обладают довольно сильной зависимостью от намагниченности в состоянии, близком к идеальному ФМ состоянию ( $m = 1$ ) [10, 69, 70]. Такая сильная зависимость является явным признаком того, что ОЦК Fe не является идеальной системой Гейзенберга, в которой параметры магнитного взаимодействия должны быть постоянными. Тем не менее, в общем случае, если допустить зависимость магнитных обменных взаимодействий от намагниченности, модель Гейзенберга по-прежнему является качественно приемлемой.

Полностью неупорядоченная конфигурация магнитных моментов в модели разупорядоченных локальных магнитных моментов (DLM) модель [9, 71, 72] представлена как неупорядоченный сплав, состоящий из атомов со спином-вверх и спином-вниз в приближение когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [73]. Для того, чтобы переход от ферромагнитного состояния к парамагнитному состоянию был непрерывным в [8] была введена модель частично-разупорядоченных локальных магнитных моментов (partial disorder local moment, PDLM), которая формально описывает бинарный сплав  $\text{Fe}_{1-c}\text{X}_c$  с намагниченностью  $m = 1 - 2y$ , обладающий частичным магнитным упорядочением, как например трехкомпонентный сплав  $(\text{Fe}\uparrow_{1-y}\text{Fe}_y\downarrow)_{1-c}\text{X}_c$ , где  $1 - c$  и  $c$  – концентрации компонентов Fe и X соответственно.

Используя PDLM модель можно ограничиться только двумя ориентациями локальных магнитных моментов: спин-вверх, которая соответствует направлению глобальной намагниченности и ориентации большинства спинов, и спин-вниз с противоположной ориентацией [8]. То есть, в частично упорядоченном магнитном состоянии Fe существует три различных магнитных обменных взаимодействия:  $J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\uparrow}$ ,  $J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow}$  и  $J_p^{\text{Fe}\downarrow\text{Fe}\downarrow}$ , которые становятся равными только в DLM состоянии. Магнитный Гамильтониан определяется как:

$$H_{\text{magn}} = - \sum_p \sum_{i,j \in p} J_p \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j. \quad (1.12)$$

Здесь  $J_p$  – параметры магнитного обменного взаимодействия для  $p$ -ой координационной сферы,  $\mathbf{e}_i$  – направление магнитных моментов на узле  $i$  [74,75].

Используя тот факт, что термически индуцированные колебания направлений локального магнитного момента (поперечные магнитные флуктуации) гораздо быстрее, чем частота атомных скачков (обмен атом-вакансия, связанный с изменением атомного ближнего порядка), спин-усредненные эффективные парные взаимодействия могут быть выражены как в [8], где

определяются «спин-среднее» эффективные взаимодействия для бинарного Fe-X сплава в частичном разупорядоченном магнитном состоянии:

$$\langle V_i^{\text{Fe-X}} \rangle = (1-y)^2 \tilde{V}_i^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\uparrow\text{X}} + 2y(1-y) \tilde{V}_i^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow\text{X}} + y^2 \tilde{V}_i^{\text{Fe}\downarrow\text{Fe}\downarrow\text{X}}, \quad (1.13)$$

где величины  $\tilde{V}_i^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\uparrow\text{X}}$ ,  $\tilde{V}_i^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow\text{X}}$ ,  $\tilde{V}_i^{\text{Fe}\downarrow\text{Fe}\downarrow\text{X}}$  — обобщенные эффективные парные взаимодействия для случая трехкомпонентного сплава [39], которые могут быть выражены через обычные эффективные парные взаимодействия [18]:

$$V_i^{\text{AB}} = \tilde{V}_i^{\text{AAB}} = \tilde{V}_i^{\text{BBA}} \quad (1.14)$$

$$\tilde{V}_i^{\text{ABC}} = \frac{1}{2}(V_i^{\text{BC}} + V_i^{\text{CC}} - V_i^{\text{AB}}) \quad (1.15)$$

Происхождение такой сильной зависимости от намагниченности можно найти из (1.13), используя  $V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow\text{X}} = 2J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow}$ , тогда для  $p$ -ой координационной сферы:

$$V_p^2 = \langle V_p^{\text{FeX}} \rangle = \frac{1+m}{2} V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{X}} + \frac{1-m}{2} V_p^{\text{Fe}\downarrow\text{X}} + \frac{(1-m^2)}{2} J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow}, \quad (1.16)$$

где  $V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{X}}$  и  $V_p^{\text{Fe}\downarrow\text{X}}$  — парные эффективные взаимодействия для магнитных конфигураций со спином вверх и вниз соответственно. Они различны для ненулевой намагниченности и становятся такими же в модели разупорядоченных локальных магнитных моментов. В упорядоченном ферромагнитном состоянии эффективные взаимодействия описываются только первым слагаемым. Так, для первой координационной сферы для ферромагнитного состояния ( $m = 1$ )  $V_1^{\text{FeX}} = V_1^{\text{Fe}\uparrow\text{X}}$ , для DLM состояния ( $m = 0$ )  $V_1^{\text{FeX}} = V_1^{\text{Fe}\uparrow\text{X}} + \frac{1}{2} J_1^{\text{FeFe}}$ , так как  $V_1^{\text{Fe}\uparrow\text{X}} = V_1^{\text{Fe}\downarrow\text{X}}$ .

Подходы, основанные на CPA, являются удобными для расчета неупорядоченных сплавов [39], как в случае ФМ, так и для ПМ состояния, в приближении DLM [71, 72]. Приближение DLM, реализованное в CPA, не требует таких больших компьютерных затрат, как метод динамической теории среднего поля (dynamic mean field theory, DMFT), учитывающий электронные

корреляции [76–78] и метод спиновых волн [79], позволяющий учитывать атомные релаксации в парамагнитном состоянии. Тем не менее, вклад релаксаций может быть введен через включения деформационных взаимодействий [80], хотя и только для ферромагнитного состояния.

### 1.5. Постановка задачи исследования

Изменение магнитного состояния влияет на фазовые равновесия и устойчивость твердых растворов. Изменение магнитного состояния обычно рассматривается в термодинамических моделях, которые имеют определенные ограничения. В случае простой термодинамической модели магнетизм рассматривается с точки зрения локализованной модели магнитных моментов, где магнитный момент принимает целое значение в магнетонах Бора и не учитывается зонный характер магнетизма. В случае учета магнетизма через эмпирическую теплоемкость, также имеются определенные ограничения, например, описание теплоемкости в районе температуры Кюри.

Необходимо определить влияние магнитного упорядочения в ОЦК железе на фазовые превращения, основанное на расчетах «из первых принципов», что существенно для понимания физических основ рассматриваемого явления. Расчет электронной структуры является ключом к поставленной задаче. Таким образом, в настоящей работе ставится задача определения влияния магнитного состояния на устойчивость твердых растворов из первопринципных расчетов, ограничиваясь важными для практических применений твердыми растворами замещения на основе ОЦК железа. Обоснование выбора методов и описание используемых методик приведено в главе 2.

## Глава 2

# МЕТОДЫ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ

В данной 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, а также использовано статистическое термодинамическое моделирование на основе полученных *ab initio* эффективных взаимодействий.

### 2.1. Первопринципные методы

Чтобы лучше понимать и быть способным управлять свойствами металлических материалов при равновесных и неравновесных условиях, необходимо детальное знание строения и этапов формирования атомной структуры и ее дефектов, и поэтому также необходимо знать параметры взаимодействия атомов. Ключом к пониманию этих свойств являются процессы, происходящие на атомном уровне. До недавнего времени надежная информация об атомной структуре могла быть получена только экспериментальными методами. Так как большинство методов являются косвенными, а термодинамика дефектов зачастую нетривиальна, интерпретация экспериментальных результатов часто становится очень сложной проблемой. С другой стороны, современные методы электронной теории металлов позволяют преодолеть ограничения термодинамических подходов и позволяют обеспечивать прочную основу для разработки новых схем легирования [1].

При рассмотрении поставленных задач на атомном уровне необходимо решать квантово-механическую задачу, используя первопринципные или *ab initio* методы расчета. Эти методы позволяют определять физические свой-

ства кристаллов без использования подгоночных параметров и феноменологических моделей. Единственной информацией для таких расчетов является знание кристаллической структуры и номера атомов в Периодической Таблице элементов Менделеева. Расчеты основываются на использовании законов квантовой механики и статистической физики. Первопринципные расчеты позволяют с достаточной точностью определить макроскопические свойства исследуемой системы и дают описание механизма химической связи на уровне электронной структуры, параметров межатомных взаимодействий, показывают взаимосвязь микроскопических и макроскопических характеристик реальных систем.

Развитие эффективных и точных методов для расчета «из первых принципов» кластерных взаимодействий, а также увеличение мощности современных компьютеров со средствами параллельной обработки, позволило проводить расчеты электронной структуры и термодинамических свойств достаточно сложных систем [39]. Комбинируя первопринципные методы расчета с методами моделирования атомных структур на основе статистической физики (например, метод Монте-Карло (МК) [23]), можно рассматривать еще более сложные системы, в том числе структурно-неупорядоченные, фактически на том же самом уровне точности и надежности, как и в первопринципных методах.

Расчеты свойств материалов «из первых принципов» базируются на решении уравнения Шредингера для электронной подсистемы:

$$\begin{aligned} H\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) = \\ = E_{el}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где многоэлектронная волновая функция  $\psi$  зависит от координат  $\mathbf{r}_i$  и  $\sigma_i$  всех  $N_e$  электронов и координат  $\mathbf{R}_\alpha$  всех  $N_n$  ионов в системе, а гамильтониан

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + v((\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n})) \quad (2.2)$$



определяется многоэлектронным потенциалом  $v$ . В уравнении (2.2)  $\hbar$  и  $m$  обозначают постоянную Планка и массу электрона соответственно. Отметим, что непосредственное решение подобной задачи в настоящее время уже возможно, например, в рамках квантового метода Монте-Карло [23]. Однако число частиц в таких расчетах весьма ограничено. В реальных же системах число атомов составляет порядка  $10^{23}$ , число электронов на порядок больше. Поэтому непосредственное решение уравнения (2.1) не представляется ни возможным, ни необходимым. На практике прибегают к помощи ряда приближений, которые будут кратко проанализированы в данной главе. В рамках этих приближений возможно моделирование реальных систем и процессов.

Достаточно перспективной представляется комбинация непосредственного решения уравнения Шредингера и статистического моделирования [39]. Поскольку параметры модели получены на основе первопринципного теоретического расчета без использования экспериментальных данных, такая комбинация может быть отнесена к разряду первопринципного моделирования.

Фактически первопринципные методы расчета активно стали использоваться с развитием теории функционала плотности (density-functional theory, DFT), сформулированной в работах Кона, Хоэнберга и Шэма [60,61], которая позволила систематически проанализировать много материалов [81]. В настоящее время DFT является мощным и востребованным инструментом для анализа многочастичных задач и краеугольным камнем в физике твердого тела.

Теория функционала плотности [60,61] — наиболее простой способ описания многоэлектронной системы и самосогласованного расчета полной энергии. Согласно этой теории энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц есть однозначный функционал распределения плотности этих частиц  $\rho(r)$  и, следовательно, плотность  $\rho(r)$  неявно определяет все

свойства основного состояния системы взаимодействующих частиц, а истинное распределение плотности дается минимумом функционала энергии  $E[\rho(r)]$ .

Проблема решения многоэлектронных задач в твердых телах может быть описана стационарным уравнением Шредингера:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.3)$$

где гамильтониан  $H$  (в энергетических единицах, то есть  $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$ ) может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \sum_{i,j} \frac{2Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.4)$$

где  $\Psi$  – многоэлектронная волновая функция, которая является функцией координат и спина всей системы. Первые два члена в данном гамильтониане соответствуют кинетическим энергиям электронов и ядер. Следующие члены — кулоновские взаимодействия между электронами, электронами и ядрами, и между ядрами.

Для систем, состоящих из  $10^{24}$  взаимодействующих частиц, данное уравнение на практике решить невозможно. Однако различные приближения могут помочь сформулировать проблему в более простой форме. Одно из наиболее часто используемых приближений - приближение Борна-Оппенгеймера, в котором движение электронов отделено от движения ядер и может быть представлено как движение электронов в фиксированном внешнем потенциале ядер,  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Оставшиеся уравнения для электронов все еще очень сложны, и даже если бы можно было рассчитать волновую функцию, она не могла бы быть очень полезна ввиду своей чрезвычайной сложности.

Достаточное количество информации о системе можно получить, зная полную энергию  $E_{tot}$  и плотность частиц  $\rho(\mathbf{r})$ . Элегантный путь расчета энергии основного состояния и соответствующей электронной плотности

системы для многоэлектронной задачи был предложен Хонебергом и Коном [60, 61] — это теория функционала плотности, которая основывается на предположении о том, что параметры основного состояния являются однозначным функционалом электронной плотности системы, и полная энергия в основном состоянии минимальна. Это позволяет сконструировать полную энергию как функционал  $E[\rho(\mathbf{r})]$  электронной плотности для многоэлектронной системы. Этот функционал для взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале обычно записывается следующим образом:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

где функционал  $F[\rho(\mathbf{r})]$  универсален, в том смысле, что он не зависит от  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Используя вариационный принцип для поиска минимума функционала, можно найти энергию основного состояния и соответствующую электронную плотность системы во внешнем потенциале.

Энергия основного состояния является однозначным функционалом электронной плотности, однако аналитически невозможно найти точную форму этого функционала. Для решения этой проблемы была предложена схема Кона–Шэма. Основной идеей данного метода было предположение, что для любой взаимодействующей системы существует локальный одночастичный потенциал  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , такой, что плотность электронов  $\rho(\mathbf{r})$  в основном состоянии взаимодействующей системы равна электронной плотности основного состояния  $\rho_s(\mathbf{r})$  системы невзаимодействующих частиц. Другими словами, электронная плотность системы с взаимодействующими частицами может быть также представлена как система невзаимодействующих частиц с некоторым неизвестным эффективным одночастичным потенциалом  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Для системы из  $N$  невзаимодействующих частиц, описываемых уравнением Шредингера:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

а электронную плотность можно найти из соотношения:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

Эффективный потенциал представлен в виде:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[\mathbf{r}], \quad (2.8)$$

где последний член  $V_{xc}$  – обменно-корреляционный потенциал, определяемый производной функционала:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.9)$$

Можно преобразовать уравнение (2.5) к виду:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (2.10)$$

где первый член представляет из себя кинетическую энергию невзаимодействующего электронного газа, а третий – электростатическую энергию взаимодействия между электронами. Последний член  $E_{xc}[\rho]$  включает в себя все многоэлектронные эффекты и его точная форма не определена.

Уравнения (2.6) – (2.9) образуют так называемую систему самосогласованных уравнений Кона–Шэма. Как правило, неизвестен ни одноэлектронный потенциал  $V_{eff}(\rho)$ , ни электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ . Поэтому стандартный способ решения системы уравнений Кона–Шэма основан на следующей схеме: сначала выбирается некоторый затравочный потенциал, для которого из (2.6) определяются энергетический спектр и соответствующие волновые функции. Из последних по формуле (2.7) строится электронная плотность, а затем новый потенциал  $V_{eff}(\rho)$ . Если потенциал отвечает равновесной электронной плотности, то затравочный и новый потенциалы должны совпадать и в этом смысле такой потенциал будет самосогласован (аналогичные рассуждения проводятся и для плотности).

Следовательно, исходя из одночастичных уравнений Кона–Шэма, где одночастичный потенциал задается формулой (2.8), достаточно легко рассчитать полную энергию системы, состоящей из большого числа взаимодействующих частиц. Однако, для таких расчетов необходимо знание обменно-корреляционного функционала системы. Так как этот функционал универсален и не зависит от внешнего потенциала, его можно определить одинаково для всех случаев и включить в приведенную выше схему.

К сожалению, точная аналитическая форма обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}[\rho]$  в уравнении (2.10) неизвестна и поэтому необходимо сделать приближения для решения уравнений Кона–Шэма. Самая простая форма для обменно-корреляционного функционала — это приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) [60, 61]:

$$E_{xc}[\rho] = \int_{xc} \epsilon^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

где  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  — плотность обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа с плотностью  $\rho = \rho(\mathbf{r})$ . Последняя может быть рассчитана достаточно точно, например, с использованием квантового метода Монте-Карло и параметризована в удобном для использования виде.

Несмотря на факт, что электронная плотность в реальных системах очень неоднородна, LDA является достаточно точным приближением для большого количества материалов и их свойств, таких как равновесный объем, модуль упругости, энергии различных структур, магнитные свойства и т.п. [82]. Можно назвать несколько факторов, способствующих успеху локального приближения, таких как гладкость электронной плотности в межатомной области, ответственная за химическую связь, сокращение систематических ошибок, малость обменно-корреляционной энергии по сравнению с кулоновским вкладом, выполнение правила сумм для сферически симметричной обменно-корреляционной орто-дырки, которая описывает влияние всех электронов системы на рассматриваемый электрон [39].

Включение градиентных поправок к плотности является естественным шагом к более точному приближению для обменно-корреляционной энергии, так называемому обобщенному градиентному приближению (generalized gradient approximation, GGA), при этом обменно-корреляционная энергия имеет вид [83]:

$$E_{xc} = [\rho] = \int \sigma_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \Delta\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Существует большое разнообразие форм GGA [84, 85], которые удовлетворяют различным условиям и базируются на различных приближениях.

Выбор обменно-корреляционного потенциала спорен [86]. GGA сильно недооценивает поверхностную энергию, и ошибка является намного большей, чем в LDA [87], но последние успехи в разработке новых обменно-корреляционных функционалов [88] позволили повысить точность расчетов поверхностных энергий и энергий образования вакансий. Главное преимущество GGA состоит в том, что это приближение воспроизводит равновесный объем  $3d$ -металлов лучше, чем LDA [39].

Отметим, что электронные корреляции, которые дают умеренный вклад в энергетику ОЦК Fe [89] и учет которых достаточно трудоемок, не принимались во внимание в данной работе. Несмотря на успех применения динамической теории среднего поля (DMFT) [90] в последнее время, в частности, для описания фазового равновесия в Fe [77], эти методы находятся все еще в развитии и едва ли могут широко использоваться в вычислениях фазовых равновесий в сплавах  $3d$ -металлов [39].

DFT обобщена на случай зависимости потенциала от спина в [91–93] — так называемая теория функционала спиновой плотности. Уравнения Кона–Шэма разбиваются на независимые уравнения со спином вверх и вниз, решение которых приводит к электронной плотности со спином вверх  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  и вниз  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ . Тогда плотность намагниченности будет определяться как:

$$m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Следующая задача состоит в решении одноэлектронных уравнений Кона–Шэма (2.6) – (2.9), для решения которой существует большое разнообразие методов. Они предназначены для различных целей, используют различные приближения, базисные функции, вычислительные методы и формализмы [94]. Тем не менее, они могут быть разделены на два главных типа: метод гамильтониана или методы волновых функций и методы, основанные на формализме функций Грина. *function, GF*). В методах волновых функций уравнение Шредингера обычно непосредственно решается с использованием определенного набора базисных функций. Эти методы достаточно эффективны в вычислениях полных энергий, также как и в учете релаксаций в твердых телах, особенно если используется базис плоских волн, подобно как в псевдопотенциальном PAW (*projector augment waves*) методе [95]. В настоящее время эти методы наиболее часто используются из-за их эффективности, удобной и точной реализации в нескольких современных кодах, например в VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) [96, 97].

Для упрощения этой задачи часто используется так называемое МТ-приближение (*muffin-tin approximation*) для одноэлектронного потенциала. В МТ-приближении потенциал имеет сферически симметричную форму около атомных узлов и равен постоянной величине в промежуточной области.

В приближении атомных сфер (*atomic sphere approximation, ASA*) радиус МТ-сфер выбран равным радиусу Вигнера–Зейтца (*Wigner-Seitz radius,  $S_{WS}$* ), таким образом, МТ-сферы накладываются друг на друга. Кинетическая энергия электронов в промежуточной области полагается равной нулю. Поэтому, решение уравнений Кона–Шэма (2.6 – 2.9) может быть написано как решеточная сумма по МТ-орбиталям (*MT-orbitals, МТО*). Внутри собственно МТ-сфер МТ-орбитали равны решению уравнения Шредингера со сферически симметрическим потенциалом  $V(\mathbf{r})$ , а вне МТ-сферы — комбинации регулярного решения и сингулярного решения уравнения Лапласа. Потенциальные функции, выраженные через величину радиального

решения уравнения Шредингера и его логарифмической производной на границе МТ-сферы, определяются из условия, что МТ-орбитали должны быть непрерывны и дифференцируемы на границе МТ-сферы. Из условия, что линейная комбинация МТ-орбиталей должна быть решением уравнений Кона-Шема (2.6) – (2.9), получают секулярное уравнение, физический смысл которого в сокращении суммы МТО хвостов в данной МТ-сфере от всех других МТ-сфер. В методе линейных МТ-орбиталей (linear МТ-orbitals, LMTO) [98, 99] решение секулярного уравнения упрощается линеаризацией МТ-орбиталей и параметризацией потенциальной функции. Далее вычисляют зарядовую плотность и новый одноэлектронный эффективный потенциал  $V_{eff}$  и затем выполняется последовательный цикл самосогласования до полной сходимости.

Метод функций Грина использует одночастичную функцию Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ , которая описывает распространение независимой частицы от точки  $\mathbf{r}$  к точке  $\mathbf{r}'$  с энергией  $E$ . Одноэлектронная функция Грина — решение уравнения Шредингера для энергии  $E$  с источником в точке  $\mathbf{r}'$ :

$$[-\nabla^2 + v(\mathbf{r}) - E]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.14)$$

Она может быть найдена из решения уравнения Шредингера (2.6) в формализме Гамильтона, используя спектральное представление:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E + i\epsilon) = \sum_{\alpha} \frac{\phi_{\alpha}(E, \mathbf{r})\phi_{\alpha}^*(E, \mathbf{r}')}{E + i\epsilon - E_{\alpha}}, \quad (2.15)$$

из которого можно найти, что электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  есть

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} dE \operatorname{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E), \quad (2.16)$$

где  $E_F$  есть энергия Ферми.

Хотя функция Грина может быть получена в рамках любого метода функций Гамильтона, использующего спектральное представление, существует метод, который естественно удовлетворяет формализму функций



Грина — это метод многократного рассеяния или Коринга–Кона–Ростокера (KKR) метод [100,101]. Главная идея метода — рассмотрение атомов как рассеивающие центры, свойства которых задаются рассеивающей матрицей  $t$ , и затем решение задачи нахождения электронной структуры при условии, что приходящие волны в каждом центре были равны сумме уходящих волн от всех других центров. В этом случае пространство разделено на неперекрывающиеся МТ-сферы (или ячейки), центрированные в позициях ядер.

Данный метод обладает важной особенностью: атомная часть, заданная потенциальной матрицей  $t$  и структурная часть, заданная структурными константами  $S$ , независимы друг от друга и разделены в уравнении для рассеивающегося оператора. Это делает теорию многократного рассеяния очень мощным инструментом, который может быть применен к системам с уменьшенной симметрией или несимметричным, находящимся вне области применения обычных методов.

Одно из главных преимуществ техники функции Грина — возможность использования уравнения Дайсона, которое связывает функцию Грина возмущенной системы с начальной, невозмущенной. Техника функции Грина — идеальный инструмент для того, чтобы исследовать примеси и их взаимодействия [39, 102–106], так как она позволяет полностью изолировать дефект, таким образом предотвращая взаимодействия дефект-дефект, которые неизбежно присутствуют в вычислениях суперячейки с периодическими граничными условиями. Сильно связанное или экранированное преобразование позволяет строить очень эффективные  $N$ -порядка методы функций Грина. В принципе, полнопотенциальный KKR метод функций Грина — потенциально самая точная техника из первопринципных методов, так как она не использует никаких приближений и параметризаций в отличие от линеаризованных методов. Наконец, одно из самых важных преимуществ техники функции Грина в контексте данной работы — ее естественное обобщение

для случая неупорядоченных сплавов. Формализм многократного рассеяния позволяет рассчитывать дефекты и строить методы  $N$ -порядка [107–110].

Для того, чтобы избавиться от приближения атомных сфер, использовался метод точных МТ-орбиталей (exact muffin-tin orbitals method, ЕМТО) [111–114]. ЕМТО формализм позволяет сохранять простоту и эффективность традиционных методов ЛМТО и одновременно избегает отрицательных эффектов от используемых приближений формы для потенциала и плотности. ЕМТО метод позволяет рассчитывать полную зарядовую плотность (full charge density, FCD) [113] с точностью полно-потенциальных методов.

ЕМТО — улучшенный экранированный Коринга–Кона–Ростокера (KKR) подход, который позволяет производить точные вычисления одноэлектронных Кон–Шэмовских состояний, и, следовательно, полную одноэлектронную энергию для оптимизированных МТ перекрывающихся потенциалов, используя формализм функций Грина. В пределах ЕМТО метода (в отличие от обычного МТ метода, основанного на КKR методе, который рассматривает потенциалы МТ без перекрывания) большие перекрывающиеся потенциальные сферы могут использоваться для точного представления одноэлектронного потенциала [114]. В ЕМТО методе радиусы МТ-сфер могут быть больше, чем в ASA, таким образом, линейное наложение между МТ-сферами может быть до 30–40%, что является хорошим приближением для реальных сферически несимметричных кристаллических потенциалов [113]. Кроме того, вводится набор так называемых «твердых сфер (hard spheres)»  $a_{lr}$  для каждого узла, где радиусы  $a_{lr}$  могут зависеть от  $l$ , и они обычно берутся приблизительно 0.7 от радиуса Вигнера-Зейтца. Точные МТ-орбитали равны комбинации решений радиального уравнения Шредингера внутри МТ-сферы, экранированных сферических волн (решение уравнения Гельмгольца во внутренней области) и решения уравнения Гельмгольца, определенного в области между МТ-сферой и «твердой сферой». Послед-

ние могут быть определены из условия, что точные МТ-орбитали должны быть непрерывны и дифференцируемы на границе МТ-сферы и непрерывны на границе «твердой сферы». Используя условие, что линейная комбинация точных МТ-орбиталей должна быть непрерывным и дифференцируемым решением уравнений Кона-Шэма в полном пространстве, можно получить ЕМТО-секулярное уравнение. Матрица  $\mathbf{S}$ , которая является в ЕМТО аналогом структурных констант, зависит от энергии, но эта зависимость довольно слаба. Поэтому ее учитывают при наличии полуустовных состояний, увеличивая глубину интегрирования. Решив ЕМТО секулярное уравнение, можно найти новую плотность заряда  $\rho(\mathbf{r})$  и таким образом выполнить самосогласованные вычисления. После достигнутого самосогласования полная энергия рассчитывается в формализме FCD [113].

## 2.2. Моделирование неупорядоченных сплавов

С появлением мощных компьютеров стало возможно делать расчеты «из первых принципов» в системах до тысячи атомов с одновременной релаксацией атомных позиций, что привело к развитию новых подходов в первопринципной теории сплавов. Во многих случаях для моделирования неупорядоченных сплавов достаточно использовать суперячейку [39], то есть трансляционно-инвариантную систему с большой ячейкой, не обращаясь к теориям сплавов [115]. В большинстве случаев это приемлемо для термодинамических свойств, хотя такие модели базируются на использовании трансляционной симметрии, что является приближением для неупорядоченных сплавов.

В реальном неупорядоченном сплаве трансляционная симметрия отсутствует, то есть теорема Блоха нарушается, что ведет к исчезновению пространственной связи электронных состояний, сопровождаемых соответствующими изменениями физических свойств неупорядоченных сплавов. В кон-

тексте энергетике это означает, что эффективные взаимодействия должны, по крайней мере, в металлах, экспоненциально затухать с характерной длиной, пропорциональной расстоянию, на котором связь соответствующих электронных состояний потеряна. Знание длины связи, сильно зависящей от компонентов и состава сплава, очень важно; она определяет условия для законности подхода суперячейки и сходимости кластерных разложений, по крайней мере, для неупорядоченных сплавов. В то же время вряд ли возможно получить эту информацию из рассмотрения совершенно упорядоченных систем, а также сплавов, где имеются дальне-действующие межатомные взаимодействия из-за так называемых Ферми поверхностных эффектов. Подход суперячейки в таких случаях непрактичен [39].

Теоретическое исследование электронной структуры неупорядоченных сплавов сталкивается с определенными сложностями. Прежде всего, это применимость понятия поверхности Ферми к неупорядоченным сплавам. Очевидно, что при введении примеси в металл будет происходить нарушение трансляционной симметрии кристалла и, следовательно, вектор квазиимпульса  $\mathbf{k}$ , множество которых и образует поверхность Ферми, уже не будет точным квантовым числом. Тем не менее, квазиимпульс  $\mathbf{k}$  может быть использован как квантовое число при описании неупорядоченных сплавов замещения и, следовательно, позволяет определить поверхности Ферми благодаря сохранению в таком сплаве трансляционной топологии [39]. Это позволяет для таких сплавов вводить формально периодические модели эффективной среды, описывающие исходный неупорядоченный сплав. Тогда, однако, энергетический спектр будет комплексным, в том числе и для состояний, находящихся на поверхности Ферми. Это значит, что для сплавов поверхность Ферми будет «размываться» и ширина этого размытия будет определяться временем жизни квазичастиц с соответствующим квазиимпульсом. Тогда возможность использования квазичастичного подхода будет определяться степенью размытия поверхности Ферми, а как свидетельству-

ют многочисленные данные первопринципных расчетов, такое размытие, как правило, невелико и составляет проценты от общего объема поверхности Ферми [39]. С другой стороны, в настоящее время существуют и экспериментальные данные, фиксирующие поверхность Ферми в неупорядоченных сплавах с высокой концентрацией.

Следующая проблема в описании реальных неупорядоченных сплавов — это выбор адекватной и эффективной модели таких сплавов. Достаточно точным является метод специальных квазиразупорядоченных структур [116, 117]. В этом методе электронная структура и полная энергия неупорядоченного сплава определяются как соответствующие средние по ансамблю специального набора упорядоченных структур, обеспечивающих явный учет возможных конфигураций компонентов на решетке сплава. Однако, из-за большого объема вычислений и невозможности моделирования сплавов различных составов, этот метод тяжело применять для исследования сплавов, также остается открытым вопрос определения поверхности Ферми в данном подходе. Поэтому наиболее подходящим способом численного исследования неупорядоченных сплавов является рассмотрение таких моделей, где усреднение производится на шаге определения электронной структуры так, что в итоге исходный неупорядоченный сплав заменяется некоторым эффективным сплавом, обладающим полной трансляционной симметрией [39].

Приближение когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [73] — достаточно точная из используемых моделей неупорядоченного сплава в одноузельном приближении. Это основной и наиболее эффективный подход в электронной теории неупорядоченных сплавов, заключающийся в выборе эффективной среды, в которой учтены эффекты беспорядка и электроны ведут себя как в идеальном кристалле. Однако тогда электронные состояния обладают конечным временем жизни и размыты по энергии как результат беспорядка.

Основной идеей приближения CPA является, как и в других одноузельных приближениях, замена реального распределения атомов эффективной средой, свойства которой определяются самосогласованно из того условия, что рассеяние электрона на атомах компонентов сплава, случайным образом «разбросанных» по эффективному кристаллу с вероятностями, пропорциональными их концентрациям, в среднем зануляется.

CPA позволяет естественным образом рассчитывать магнитно неупорядоченные системы, используя метод разупорядоченных локальных магнитных моментов (DLM) [71, 72], когда металл рассматривается как сплав из узлов со спинами вверх и вниз, а также для частично разупорядоченного магнитного состояния, которое описывалось в схеме частичной DLM (partial disorder local moment, PDLM) при фиксированном значении средней намагниченности на атоме  $\bar{M} = kM_{max}$  [8].

Обоснование возможности использования теории функционала плотности в рамках CPA было дано в работе [118]. Полная энергия записывается через интегральную плотность состояний, которая напрямую связана с функцией Грина и поэтому, являясь самоусредняющейся величиной, может быть найдена в рамках CPA. Следовательно, и энергия основного состояния, найденная в CPA, должна соответствовать энергии основного состояния реального неупорядоченного сплава с точностью метода CPA (т.е. совместное использование теории функционала плотности и приближения когерентного потенциала не вносит дополнительной, по сравнению с CPA, ошибки в расчет данной величины).

Расчет более сложных термодинамических характеристик неупорядоченных систем, в частности, при отличных от нуля температурах, требует привлечения дополнительных представлений. При этом чаще всего используется феноменологическое представление энергетических характеристик конденсированных тел в виде сумм потенциалов межатомного взаимодействия. Это дает простую, физически прозрачную и, главное, легко рас-

считываемую микроскопическую модель в теориях, где атомные позиции — основная изменяемая характеристика.

В неупорядоченных сплавах любой узел может быть занят атомами различных видов, так что свойства системы должны быть рассчитаны через усреднение над всеми возможными атомными конфигурациями сплава. Волновая функция не обладает свойством самоусреднения (так как нельзя дать никакого физического значения термину средняя волновая функция), таким образом, необходимо использовать другую величину. Как было показано, одноэлектронная функция Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  (2.14) есть самоусредняемая величина и, следовательно зарядовая плотность и плотность состояний сплава могут быть рассчитаны через след от мнимой части функции Грина.

В рамках СРА возможно провести конфигурационное усреднение функции Грина и, соответственно, электронной структуры. Основная идея СРА — замена первоначального случайного сплава упорядоченной решеткой эффективных рассеивателей. Эффективное среднее — когерентный оператор пути рассеяния  $\tilde{g}$  — определяется независимо друг от друга когерентной потенциальной функцией  $\tilde{m}$  и структурными константами  $S(E, \mathbf{k})$  [39]:

$$\tilde{g}(E) = (V_{BZ})^{-1} \int_{V_{BZ}} d^3\mathbf{k} [\tilde{m}^\alpha(E) - S(E, \mathbf{k})]^{-1}. \quad (2.17)$$

В реальном бинарном сплаве  $A_c B_{1-c}$  потенциальные функции различны для различных узлов  $m^A$  и  $m^B$ , но в изоморфной модели из условия исчезновения рассеяния в среднем от примесей, представляющих две компоненты сплава и беспорядочно распределенных по кристаллу, потенциальная функция предполагается равной [72]:

$$c g^A(E) + (1 - c) g^B(E) = \tilde{g}(E), \quad (2.18)$$

где  $g^A$  и  $g^B$  — операторы пути рассеяния компонентов А и В могут быть получены из уравнения Дайсона:

$$g^{A(B)}(E) = [(g^{A(B)})^{-1} + m^{A(B)}(E) - \tilde{m}(E)]^{-1}. \quad (2.19)$$

(2.17), (2.18), (2.19) формируют систему уравнений для метода ККР-СРА (ЕМТО-СРА) [114, 119], которые используются для самосогласованных вычислений неупорядоченных сплавов.

Метод ЕМТО-СРА перспективен в области вычислительной теории сплавов. Многие расчеты, которые не были доступны прежними методами, использующими СРА, возможны в методе ЕМТО-СРА, например: расчет структурной стабильности и упругих свойств неупорядоченных сплавов произвольного состава [120].

Метод ККР-СРА (ЕМТО-СРА) по существу использует одноузельное приближение для неупорядоченного сплава. Применимость метода ограничена этим приближением, например, есть проблемы в одноузельном приближении в вычислениях энергии Маделунга неупорядоченного сплава из-за переноса заряда. Поэтому так важны методы, позволяющие выйти из одноузельного приближения.

Одна из серьезных проблем в СРА состоит в вычислении энергии Маделунга неупорядоченного сплава. Как показано в [121], в СРА энергия Маделунга исчезает в полностью неупорядоченном сплаве, поэтому эффекты экранирования пренебрегают в одноузельном приближении. Это ведет к плохому согласию между результатами СРА и экспериментом для сплавов с большим переносом заряда между компонентами. Для исправления этого недостатка была предложена в [121] модель экранированной примеси.

Для того, чтобы найти величины констант экранирования  $\alpha$  и  $\beta$  обычно требуется энергия того же самого сплава, рассчитанная неодноузельным методом. В данной работе для этих целей использовался метод локально самосогласованных Гриновских функций (locally self-consistent Green's function, LSGF) [108–110]. Согласно [122, 123] вклад экранированного кулоновского взаимодействия в одноэлектронный потенциал  $V_i^{scr}$  и в полную энергию  $E^{scr}$



может быть определен соответственно:

$$V_i^{scr} = -\alpha_{scr} \frac{e^2 q_i}{S}, E^{scr} = \frac{\beta}{2} \sum_i c_i q_i V_i^{scr}, \quad (2.20)$$

где  $\alpha_{scr}$  и  $\beta$  — параметры экранирования,  $q_i$  — общий заряд на координационной сфере  $i$ -го компонента,  $S$  — радиус Вигнера-Зейтца.

Ошибки приближения атомных сфер возникают в результате сферически-симметричного усреднения электронной плотности в атомных сферах. Это приближение хорошо работает для узлов кристаллической решетки, имеющих высокую симметрию локального атомного окружения. Для тех узлов, симметрия локального окружения которых нарушена из-за присутствия дефектов решетки, это приближение может вызывать ошибки. Поэтому при расчете полной энергии были учтены несферические компоненты электронной плотности (поправки к одноэлектронному потенциалу и полной энергии на электростатическое взаимодействие мультипольных зарядов атомных сфер) в рамках теории линейного отклика по методике [124], то есть были учтены несферические поправки к потенциалу и энергии Маделунга (приближение ASA+M).

В данной работе LSGF (LSGF-KKR и LSGF-EMTO) метод [108, 109], выходящий из одноузельного приближения, использовался в вычислениях неупорядоченных сплавов. Время вычислений методом LSGF линейно увеличивается с числом атомов в системе, то есть метод имеет линейный скейлинг времени расчета с числом узлов (время пропорционально  $N$ ), в отличие от стандартных зонных методов, где время пропорционально  $N^3$ . Также этот метод позволяет вычислять свойства сплава для любого атомного расчленения по узлам решетки. Для каждого атома уравнение Дайсона решено в зоне локального взаимодействия (local interaction zone, LIZ), которая является вложенной в CPA эффективную среду. LIZ состоит из атома на узле  $R$ , окруженного  $(M - 1)$  соседями и является вложенной в эффективную среду. Тогда функция Грина для LIZ может быть найдена решением соот-

ветствующего уравнения Дайсона и функция Грина на центральном узле  $R$  локальной зоны взаимодействия  $g_{RR}$  записывается как [109]:

$$g_{RR} = \tilde{g}_{RR} + \sum_{R'=1}^M \tilde{g}_{RR'}(\tilde{P}_{R'} - P_{R'})g_{R'R}, \quad (2.21)$$

где суммирование происходит по всем  $M$  атомам, входящих в данную LIZ,  $\tilde{P}$  и  $\tilde{g}$  — потенциальная функция эффективных рассеивателей и функция Грина эффективной среды.

Полная функция Грина  $g_{R'R}$  не соответствует реальной системе, но ее центральный блок  $g_{RR}$  будет близок к точной величине, если размер LIZ достаточен. Найдя  $g_{RR}$  для данного узла, переходим на следующий узел  $R'$ , пока локальные блоки  $g_{R'R}$  не будут получены для всех атомов в суперячейке. Получив  $g_{RR}$  для всех атомов, можно вычислить зарядовую плотность и выполнить самосогласованные вычисления. В LSGF нет никаких дополнительных приближений при достаточном размере LIZ.

Таким образом, каждый узел в суперячейке вместе с окружением вокруг него рассматривался самосогласованно как зона локального взаимодействия метода LSGF, погруженная в эффективную среду, имеющую ту же симметрию, что и исходная решетка. Параметры эффективной среды выбирались таким образом, чтобы они в среднем описывали рассеивающие свойства системы. Центральный диагональный блок  $g_{LL}^{RR}$  матрицы функции Грина метода Корринги-Кона-Ростокера, рассчитанный в приближении атомных сфер (KKR-ASA), использовался для построения зарядовой плотности внутри атомной сферы с радиус-вектором  $R$  в суперячейке. Атомные радиусы для всех сортов атомов принимаются равными среднему радиусу сферы Вигнера-Зейтца для описываемой структуры.

### 2.3. Эффективные взаимодействия

Наличие методов неэмпирических расчетов эффективных (кластерных) взаимодействий (ЭВ), входящих в изинговского типа сплавной гамильтони-

ан [50], являющийся практическим инструментом для конфигурационного термодинамического моделирования, позволяет достаточно точно «из первых принципов» предсказывать поведение реальных сплавов, в том числе, и для вычисления фазовых диаграмм [115]. Обычно используется статистический Монте-Карло метод [23, 125] для нахождения оптимальных конфигураций [50].

Для моделирования необходимо вычислить взаимодействия. Один из распространенных способов — это использование метода Коннолли-Вильямса [26], в котором отображены полные энергии некоторых упорядоченных структур, таких как гамильтониан изинговского типа. Данный метод реализован в пакете АТАТ (alloy theoretical automated toolkit) [126]. Во многих случаях этот метод хорошо работает, но он имеет некоторые недостатки, его фактически очень трудно использовать в случае многокомпонентных сплавов, и в действительности необходимо решить заранее, какие взаимодействия являются важными. Однако, несмотря на очевидный успех и практическую полноценность этого метода, его конкретные применения для реальных систем затруднено во многих случаях [39].

Другой путь — использование метода обобщенных возмущений (generalized perturbation method, GPM) [35, 37, 39, 50, 127]. Основная идея GPM метода заключается в вычислении по теории возмущений разности полных энергий между начальным полностью неупорядоченным (случайным) состоянием сплава и специально выбранным упорядоченным (ближним порядком) состоянием, что приводит к эффективным кластерным взаимодействиям. Основное преимущество этого метода в том, что этот метод, кроме расчета эффективных парных взаимодействий, позволяет рассчитывать многочастичные конфигурационные взаимодействия, вклад которых может быть существенным для концентрированных сплавов. Важным преимуществом этого метода является использование формализма функций Грина, что позволяет напрямую рассчитывать взаимодействия любого типа.

Этот метод на основе теории возмущений в СРА среде является удобным и вычисления легко сходятся.

Кластерные взаимодействия по теории возмущений согласно силовой теореме [128] (которая эквивалентна для магнитных явлений [75]) записываются в виде [36]:

$$V_s^{(n)-oneel} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_f} dE \text{Tr} \ln \left[ \prod_{\rho \in A\text{-even}} Q_\rho \left( \prod_{\rho \in A\text{-odd}} Q_\rho \right)^{-1} \right], \quad (2.22)$$

где "A-odd" — кластер с нечетным числом атомов A, "A-even" — кластер с четным числом атомов A и

$$Q_{ij} = \delta_{ij} - t_i \tilde{g}_{ij} (1 - \delta_{ij}), \quad (2.23)$$

где  $\tilde{g}_{ij}$  — оператор рассеяния между узлами  $i$  и  $j$  в кластере;  $t_i$  — одноузельная матрица рассеяния,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

$$t_i = [1 + (\tilde{m} - m_i) \tilde{g}_0]^{-1} (\tilde{m} - m_i), \quad (2.24)$$

где  $m_i$  — матрица потенциальной функции, которая принимает значение  $m^A(m^B)$ , если сайт  $i$  занят или компонентом A или B,  $g_0$  — является оператором СРА пути рассеяния, принимающим значения  $t_A$  и  $t_B$  в зависимости от типа атома.  $\tilde{m}$  — когерентная потенциальная функция СРА эффективной среды, которая дает электронную структуру неупорядоченного сплава  $A_c B_{1-c}$  и удовлетворяет СРА уравнению самосогласования

$$ct_A + (1 - c)t_B = 0. \quad (2.25)$$

В случае расчета GPM взаимодействий также имеется проблема переноса заряда (возмущение должно включить атомы, экранирующие примесь). Поэтому изменения благодаря экранированию кулоновских взаимодействий добавляются к GPM взаимодействиям с использованием экранирующей констант к кулоновскому потенциалу [39, 69, 122, 123]. Таким образом

$$V^{(2)}(R) = V^{(2)-GPM}(R) + V_{scr}^{(2)}(R), \quad (2.26)$$

где  $V_{scr}^{(2)}(R)$  — экранированное кулоновское взаимодействие, определяемое через константы экранирования [39]. Как можно увидеть в [69], эти взаимодействия воспроизводят энергии упорядочения достаточно точно и могут использоваться в термодинамическом моделировании.

Таким образом, расчет эффективных взаимодействий производится методом обобщенных возбуждений с экранированным кулоновским взаимодействием (screened generalized perturbation method, SGPM) [69]. Вклад экранированных кулоновских взаимодействий в рамках одноузельного приближения учитывался в модели, предложенной в [122, 123].

В [39] были проанализированы главные источники ошибок SGPM, но несмотря на то, что данный метод использует множество приближений, было показано, что SGPM — количественно точная техника для многих металлических систем. На расчете энергии упорядочения основан метод проверки SGPM взаимодействий, где потенциалы взаимодействия проверяются расчетами конфигурационной энергии. Рассчитывается энергия упорядочения сплава для конкретной структуры как из SGPM потенциалов взаимодействий, так и из прямых расчетов полных энергий упорядоченного и неупорядоченного сплавов. При адекватных взаимодействиях расчеты обоими способами должны хорошо согласоваться между собой.

Помимо определяющего химического вклада во взаимодействия, который определяется на жесткой неискаженной решетке, существует вклад, зависящий от локальных релаксаций решетки, так называемые деформационные взаимодействия, которые особенно заметны при существенном различии атомных радиусов между компонентами сплава.

Подход к конфигурационной релаксации основан на формализме статических смещений Канзаки [39, 129], адаптированном для неупорядоченных сплавов Кривоглазом [18, 130]. В этом случае, вклад от энергии релаксации решетки (или деформационные взаимодействия) дается отдельным членом

в конфигурационный гамильтониан в обратном представлении:

$$E_{SI} = \sum_k V_{SI}(k) |c_k|^2, \quad (2.27)$$

где  $V_{SI}(k)$  — Фурье преобразование деформационных взаимодействий и  $c_k$  — Фурье преобразование оператора чисел заполнения (2.22). Формализм деформационных взаимодействий Канзаки-Кривоглаза, являясь феноменологической схемой, используется в расчетах «из первых принципов» [39].

В данном исследовании деформационный вклад в эффективные парные GPM взаимодействия был рассчитан методом PAW, реализованным в VASP [95, 97], предложенным в [80]. Деформационные взаимодействия  $V_n^{SI}$  были получены как разность релаксации энергии вокруг пары атомов примеси X, разделенных расстоянием  $n$ -ой координационной сферы,  $\Delta E_{\text{rel}}^{\text{X-X}}(\mathbf{R}_n)$ , и для одного атома примеси X,  $\Delta E_{\text{rel}}^{\text{X}}$ , в суперячейке Fe (см. [80]):

$$V_n^{SI} = \Delta E_{\text{rel}}^{\text{X-X}}(\mathbf{R}_n) - 2\Delta E_{\text{rel}}^{\text{X}}. \quad (2.28)$$

Расчеты деформационного взаимодействия были проведены в ФМ состоянии, тем самым предполагая, что деформационные взаимодействия в ФМ и ПМ состояниях одинаковы. Это является разумным приближением, потому что деформационные взаимодействия возникают в основном из-за несоответствия размеров компонентов сплава, которые могут лишь незначительно зависеть от магнитного состояния.

## 2.4. Статистическое моделирование при конечных температурах

Простейший конфигурационный гамильтониан в каноническом ансамбле для однородного двойного сплава  $A_c B_{1-c}$  для определенной концентрации в терминах флуктуаций спиновых или концентрационных переменных  $\delta c_i = c_i - c$  определяется как

$$H_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_p V_p^{(2)} \sum_{i,j \in p} \delta c_i \delta c_j + \frac{1}{3} \sum_t V_t^{(3)} \sum_{i,j,k \in t} \delta c_i \delta c_j \delta c_k + \dots, \quad (2.29)$$

где  $V_p^{(2)}$  и  $V_p^{(3)}$  — парные и трех-частичные взаимодействия. Если многочастичные эффективные взаимодействия пренебрежимо малы в системе, то эффективные парные взаимодействия  $V_{ij}^{(2)}$  для первых нескольких координационных сфер могут быть вычислены непосредственно в пределе разбавленных растворов  $c \rightarrow 0$  как парные межатомные потенциалы между А-А, В-В и А-В, соответственно  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  и  $V_{AB}$  могут быть определены как:

$$V(r) = V_{ij} = V_{AA}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + V_{BB}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - 2V_{AB}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (2.30)$$

Если парные взаимодействия  $\tilde{V}_p^{(2)}$  доминируют в системе, очень удобно использовать представление в обратном пространстве энергии упорядочения для общего анализа упорядочения [18, 130]:

$$H_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_k V(k) |c_k|^2. \quad (2.31)$$

Здесь  $V(k)$  и  $c_k$  — Фурье преобразование  $V_p^{(2)}$  и  $\delta c_i$  соответственно. Эта форма гамильтониана является удобной в случае дальних парных эффективных взаимодействий, в том, числе для описания так называемых деформационных взаимодействий (strained-induced interactions) в сплавах, для которых важны эффекты релаксации [130].

Представление обратного пространства конфигурационной энергии, фактически, очень важно, из-за очень ясной картины упорядочения во взаимном пространстве в терминах концентрационных волн. Амплитуда концентрационных волн  $|c_k|^2$  непосредственно связана с Фурье преобразованием параметров ближнего атомного порядка  $\alpha_k$  и с интенсивностью диффузного рассеяния  $I(k)$  [130].

Построив эффективный гамильтониан (2.27) и рассчитав необходимые межатомные взаимодействия, можно переходить к задаче получения равновесной конфигурации сплава при температурах отличных от нуля. Для этого необходимо минимизировать свободную энергию сплава:

$$F(T) = -k_B T \ln \sum_s (-E(\sigma_s)/k_B T), \quad (2.32)$$

где  $\sigma_s = \{\sigma_1 \dots \sigma_n\}$  есть конфигурация сплава  $s$ ,  $E(\sigma_s)$  – общая энергия сплава для этой конфигурации, которая определяется из эффективного гамильтониана. Равновесная конфигурация сплава определяется набором параметров порядка, которые выражены через усредненные корреляционные функции. Зная эти параметры можно вычислить различные усредненные свойства (например, полную энергию сплава  $\langle E \rangle$ ).

Для каждого полученного в результате моделирования равновесного распределения атомов вычислялись параметры ближнего порядка Уоррена-Каули [131] для различных координационных сфер. Для случая бинарного сплава для  $n$ -ой координационной сферы  $\alpha_n$  определяется как:

$$\alpha_n^{WC} = 1 - \frac{P_n^{AB}}{c_B}, \quad (2.33)$$

где  $P_n^{AB}$  – условная вероятность обнаружения атома сорта В в узле  $n$ -ой координационной сферы при условии, что в центре рассматриваемой координационной сферы находится атом сорта А,  $c_B$  – концентрация атомов сорта В в данном сплаве. Также в некоторых случаях рассчитывалась корреляционная функция  $P_n$ , определяющая вероятность нахождения атома В в  $n$ -ой координационной сфере от другого атома В. Величина  $\alpha_n^{WC} = 0$  для полностью неупорядоченного расположения атомов, а положительные или отрицательные значения этой величины характеризуют склонность сплава к распаду или образованию упорядоченного состояния соответственно.

Для вычисления конфигурационных равновесий обычно используют несколько методов: приближение среднего поля (mean-field approximation) [50], метод вариации кластеров [28, 132], метод Монте-Карло [23].

В настоящей работе численный метод Монте-Карло в каноническом ансамбле был применен для статистического моделирования с использованием энергий кластерных взаимодействий.

Моделирование выполнялось в ящике с периодическими граничными условиями. Ящик содержит порядка  $10^4 - 10^6$  атомов в зависимости от



концентрации сплава. В каждом МК шаге энергия обмена  $\Delta E$  двух случайно выбранных атомов различных видов рассчитывалась из эффективного гамильтониана. Затем асимметричный алгоритм Метрополиса [23] использовался для решения вопроса об обмене атомов. Атомы обменивались и не обменивались соответственно, если  $\Delta E < 0$  или  $\Delta E \geq 0$  и величина  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  больше, чем генерированное случайное число  $k$  ( $0 \leq k \leq 1$ ). Этот путь марковских цепей использовался для получения атомных конфигураций. После достаточно большого количества шагов вероятность данной конфигурации в этой марковской цепи равна той же самой вероятности для равновесного состояния [23]. Поэтому, взяв среднее по МК конфигурациям, можно вычислить равновесные значения различных величин, например полной энергии, теплоемкости, параметров порядка. Версия метода Монте-Карло, осуществленного в данной работе, позволяет использовать произвольное число парных, трех и четырех частичных взаимодействий в гамильтониане.

Таким образом, вычисления электронной структуры и полной энергии будут выполнены на основе теории функционала плотности, а выбор конкретного метода из разнообразия современных представленных методов расчета будет зависеть от поставленных задач.

Теория функционала плотности является теорией основного состояния при  $T = 0$ , однако для практических применений необходимы расчеты взаимодействий и энергетики дефектов при конечных температурах с учетом различных тепловых возбуждений [133, 134], включая магнитные возбуждения. Расчет свободных энергий фаз при конечных температурах позволит моделировать фазовые переходы в стали, чтобы и определить фазовый состав и структуру стали.

Для первопринципного описания используют разнообразные компьютерные схемы с оптимизацией объема (или перескалирования объема), с постоянным давлением, и с постоянным объемом [135]. В данной работе был

использован подход, в котором объем фиксирован в зависимости от температуры. Оправданность такой расчетной схемы — использование экспериментального объема в вычислениях «из первых принципов» — можно найти в [39].

Данный подход позволяет включить различные энергетические возбуждения. Такая процедура огрубления возможна, так как электронные, магнитные и колебательные степени свободы могут быть разделены в связи с тем, что возбуждения, соответствующие данным степеням свободы, имеют различные временные масштабы [39], подобно тому, как происходит разделение электронной и атомной колебательных степеней свободы в адиабатическом приближении Борна-Оппенгеймера. Электронная степень свободы является самой быстрой — характерное время связано с шириной  $d$ -зоны металлов как  $\hbar/W_d \sim 10^{-15}$  с; магнитная степень свободы, связанная с поперечными возбуждениями магнитного момента, имеет характерное время пропорционально спин-волновой обратной частоте  $1/\omega_s \sim 10^{-13}$  с; а для колебаний решетки характерное время пропорционально обратной величине Дебаевской частоты, которая имеет порядок  $10^{-12}$  с [39].

Парамагнитное состояние может быть описано в модели разупорядоченных локальных моментов (DLM). Магнитные степени свободы быстрее по отношению к атомной подвижности и, следовательно, магнитные степени свободы могут быть усреднены для любой заданной температуры, оставив только атомные степени свобода в конечном конфигурационном гамильтониане [39]. Это значительно упрощает описание систем выше температуры магнитного упорядочения в парамагнитном состоянии Гейзенберговского типа со случайно-ориентированными магнитными моментами, имеющими фиксированную величину. Как показано в [71] такие неколлинеарные магнитные конфигурации могут быть точно смоделированы в скалярно-релятивистском приближении с помощью модели DLM со случайно неколлинеарно распределенными спин-вверх и спин-вниз магнитными моментами.

В данной работе магнитное состояние, вибрационный вклад (в квазигармоническом приближении), тепловые одноэлектронные возбуждения рассчитывались при фиксированном объеме, соответствующем той же температуре. Магнитное состояние в ферромагнитном состоянии при конечных температурах может быть описано в модели частично-разупорядоченных локальных магнитных моментов [8] (см. главу 1 и раздел 2.1.). Электронный вклад в свободную энергию может быть добавлен как тепловые электронные возбуждения [136, 137], через включение распределения Ферми-Дирака в *ab initio* подходе. Хотя в DLM состоянии данный вклад является несущественным из-за «размытия» спектра. Таким образом, данный подход позволяет учитывать различные вклады, связанные с температурными воздействиями, включая неявный учет ангармонического вклада.

## 2.5. Выводы

Для описания поведения сплавов на основе Fe при конечных температурах в данной работе используется подход, в котором объем фиксирован в зависимости от температуры, а различные тепловые возбуждения (магнитные, вибрационные и одноэлектронные возбуждения) рассчитываются при фиксированном объеме, соответствующем той же температуре, что возможно благодаря разделению электронных, магнитных и колебательных степеней свободы во временном масштабе.

Метод когерентного потенциала является хорошим приближением для расчета неупорядоченных систем. Данный метод позволяет учитывать как атомный беспорядок в решеточной модели, так и рассчитывать магнитно неупорядоченные системы. Для описания магнитного состояния при конечных температурах удобно использовать модели разупорядоченных и частично-разупорядоченных разориентированных магнитных моментов (DLM и PDLM), реализованные в приближении когерентного потенциала.

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, учтены введением рассчитанных деформационных взаимодействий псевдопотенциальным методом PAW. 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.

## Глава 3

# РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОЦК Fe

В настоящее время одна из основных задач физики металлов заключается в объяснении наблюдаемых макроскопических свойств металлического состояния. Это необходимо для того, чтобы иметь возможность прогнозировать новые свойства металлов и сплавов на основе электронно-атомного строения вещества. Ключом к пониманию процессов, протекающих в реальных сплавах на основе железа, является понимание поведения точечных дефектов легирующих элементов или примесей в матрице ОЦК железа.

В настоящей главе в рамках теории функционала электронной плотности проведено систематическое исследование электронных характеристик, магнитного и структурного состояния элементов, растворимости и взаимодействия  $3d$  ряда в решетке ОЦК Fe, 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  $3p$  (Al, Si, P, S),  $3d$  (Sc – Cu) и  $4d$  (Y – Ag) элементов. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [12, 15, 16].

### 3.1. Введение

Легирование играет существенную роль в дизайне материалов, позволяя эффективно управлять их структурным состоянием и свойствами [138]. В частности, легирующие элементы, изменяющие стабильность фаз железа и карбидных частиц, оказывают значительное влияние на кинетику полиморфного превращения и формирование структуры в стали [139]. В низкоуглеродистых сталях микролегирование Ti, Nb, V обеспечивает не только

дисперсионное упрочнение, но и измельчение зеренной структуры благодаря подавлению процессов рекристаллизации [140, 141]. Сложившиеся к настоящему времени представления, основанные на эмпирических закономерностях и принципах равновесной термодинамики (CALPHAD [7]), позволяют прогнозировать влияние легирования на формирование продуктов распада аустенита. Однако они не позволяют ответить на вопросы о размерах выделений, причинах появления той или иной морфологии выделяющихся фаз, когда определяющую роль играют кинетические факторы. В этом случае особое значение приобретают закономерности, действующие на атомном уровне, определяющие зарождение и развитие фазовых и структурных составляющих.

В последние годы все большее значение в решении этой проблемы приобретают микроскопические подходы, основанные на «первых принципах» (*ab initio*) электронной теории металлов. Современные методы электронной теории металлов и численного моделирования, основанные на теории функционала электронной (спиновой) плотности [60, 61], позволяют преодолеть известные ограничения термодинамических подходов [1] и обеспечить надежную основу для разработки новых схем легирования.

Растворимость является одной из фундаментальных характеристик поведения легирующих элементов, которая доступна для изучения в рамках первопринципных подходов. Она определяется двумя механизмами: химическим, обусловленным локальным изменением электронной структуры и деформационным, который связывают с размерным несоответствием атомов легирующего элемента и матрицы [142]. Согласно существующим представлениям [139] при образовании твердых растворов замещения на основе железа растворимость легирующих элементов следует правилам Юм-Розери [143], которые первоначально были сформулированы для так называемых благородных металлов (Cu, Ag, Au) и затем для переходных металлов с ГЦК структурой. Неограниченная растворимость наблюдается, если

кристаллическая решетка растворяющегося элемента изоморфна решетки для  $\alpha$ - или  $\gamma$ -Fe, атомные диаметры железа и легирующего элемента различаются не более чем на 15%, оба элемента находятся в одной или близких группах периодической системы Д. И. Менделеева и в одном периоде (обладают сходной валентностью), растворённый элемент и железо должны иметь близкую электроотрицательность. В противном случае рассматриваемые элементы вместо твёрдых растворов склонны к образованию интерметаллических соединений. Однако результаты работ [65, 144–147] продемонстрировали, что правила Юм-Розери могут нарушаться в сплавах железа. Кроме того, существенную роль в растворимости легирующих элементов играет их взаимодействие между собой [148, 149], определяющее энергию смешения сплава.

Электронная и магнитная структура примесей  $3d$  элементов (от Ti до Ni) в ОЦК Fe была рассчитана в [150] методом функций Грина в рамках LMTO-ASA приближения. Показано, что Mn занимает особое место в ряду легирующих элементов и может находиться в двух (ферро и антиферромагнитном) состояниях. Как показали дальнейшие исследования [144, 145], такая особенность приводит к немонотонной зависимости энергии смешения от концентрации, которая меняет знак при увеличении содержания Mn. Подобное поведение энергии смешения было обнаружено также в системе Fe-Cr [65, 146].

Исследованию примесей в ОЦК Fe посвящено большое количество работ [65, 144–147, 150–155], в которых, как правило, расчеты проводились для полностью магнитоупорядоченного (ферромагнитного) состояния. В то же время, в области технологически важных температур, магнитное состояние ОЦК Fe является частично или полностью разупорядоченным. Существующие экспериментальные данные явно указывают на существенное влияние магнетизма на процессы распада, выделения фаз и процессы упорядочения [3, 156]. В частности, аномалии растворимости, наблюдаемые в Fe-Zn,

Fe-Be, Fe-Cu [3, 157] при температурах, близких к точке Кюри, прямо указывают существенную роль магнитного превращения на фазовые превращения сплавов железа. Еще в классической работе К. Зенера [4] было обращено внимание на определяющую роль магнетизма в термодинамике железа и его сплавов. Эти представления получили дальнейшее развитие в феноменологических моделях [6, 49, 53, 59, 158, 159], которые нашли практическое применение для описания равновесия фаз в сплавах железа [160, 161]. Согласно [49, 53] свободная энергия Гиббса может быть представлена в виде суперпозиции магнитных и немагнитных вкладов, а также путем учета изменения температуры Кюри при легировании. Поведение линии растворимости в железе для ряда элементов в рамках этого подхода обсуждалось в [56, 162], где было показано, что отклонение от соотношения Аррениуса вблизи температуры Кюри является более выраженным для легирующих элементов, сильно изменяющих температуру Кюри.

Предложенные феноменологические модели, использующие плохо контролируемые приближения среднего поля и локализованных магнитных моментов, не могут обеспечить надежного описания сплавов железа в зависимости от их магнитной структуры. Для выяснения физических механизмов, определяющих растворимость легирующих элементов и фазовое равновесие в сплавах железа, необходим переход на микроскопический уровень описания, последовательно учитывающий электронную структуру особенности межатомного взаимодействия и магнитное состояние в сплавах железа.

### **3.2. Возмущения, вносимые примесями**

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 ме-



ханические свойства. В настоящем разделе приведены результаты расчетов электронной структуры, магнитного момента и локальных деформаций в ОЦК Fe, содержащем  $3d$  легирующие элементы.

Исследование свойств твердых растворов на основе ОЦК Fe проводилось в рамках теории функционала электронной плотности [60,61] методом KKR-ASA-CPA, использующим формализм функций Грина [100,101] и реализованным в приближении когерентного потенциала (CPA) [73]. Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в рамках GGA [84]. Подходы, основанные на CPA, являются удобными для расчета неупорядоченных сплавов [39], как в случае ферромагнитного (ФМ), так и для парамагнитного состояния (ПМ), в приближении разупорядоченных локальных магнитных моментов (DLM) [71, 72].

Электронная структура, магнитный момент и полная энергия суперячеек рассчитывались методом LSGF [109]. Расчеты проводились на фиксированном объеме, соответствующем экспериментальным данным при низкой температуре для ФМ состояния чистого железа  $a_0 = 2.86 \text{ \AA}$  [163,164] и для ПМ состояния железа с периодом решетки  $2.90 \text{ \AA}$  [164]. Обоснование такой расчетной схемы было представлено в работе [39].

Полуостовные состояния были включены в расчеты электронной структуры и в расчеты полной энергии для Sc (заполненная  $3p$ -зона достаточно близка к  $3d$ - и  $4s$ -зонам). Для этого глубина контура для интегрирования по энергии была увеличена, чтобы контур захватывал как полуостовные, так и валентные состояния. Использовалась мультипольная коррекция приближения атомных сфер (ASA+M) [124,165]. Расчеты проводились с максимальным орбитальным квантовым числом  $l_{max} = 3$ . Соответственно, несферическая зарядовая плотность до момента  $l = 6$  учитывалась в электростатическом расчете энергии.

На Рисунке 3.1 приведены локальные плотности электронных состояний (local density of state, LDOS) на атомах примеси в ОЦК Fe (1 ат.‰ приме-

си) для  $e_g$  и  $t_{2g}$  орбиталей, которые определяют образование химической связи и магнитные свойства сплавов переходных металлов [16, 51]. Плотности состояний для ФМ состояния согласуются с полученными ранее в [153] с использованием FLAPW метода, в отличие от которого CPA приводит к более сглаженным пикам LDOS. Как видно из Рисунка 3.1, существует два типа LDOS. Первый из них реализуется для элементов слева от Fe в Периодической Таблице от Sc до Mn. Общим для всех этих примесей является наличие пика  $t_{2g}$  состояний со спином вниз в области энергии около  $-0.15$  Ry. По мере роста номера элемента, указанные пики сдвигаются в область более низких энергий, приводя к заполнению более высоко лежащих состояний. Для Fe и элементов правее Fe в Периодической Таблице (от Fe до Cu), форма LDOS качественно изменяется, формируя второй тип плотности состояний. Пики плотности  $e_g$  состояний, соответствующих спину вверх и вниз, раздвигаются; по мере роста номера атома происходит постепенный сдвиг электронных состояний влево, что приводит в конечном итоге к полному заполнению всех состояний у меди.

Для примесей Sc-Cr  $3d$  электроны заполняют в основном зону со спином вниз, и магнитные моменты примесей выстраиваются в направлении, противоположном магнитным моментам матрицы железа. Гибридизация  $d-d$  состояний между Sc и Fe практически не влияет на заполненные  $3d$ -состояния примеси и приводит к формированию пиков в области энергий  $E > E_F$ . Это означает, что легирование Sc не сопровождается образованием прочных связей Sc-Fe и, следовательно, растворение Sc в Fe не будет энергетически выгодным [16].

Для примесей Sc и Ti нижние незаполненные состояния являются, в основном,  $t_{2g}$  состояниями; в противоположность этому, у V соответствующие незанятые состояния более выражены и доминируют, в основном,  $e_g$  состояния [153]. По мере увеличения номера элемента (Ti, V, Cr) плотность электронных состояний примеси постепенно смещается в область заполненных

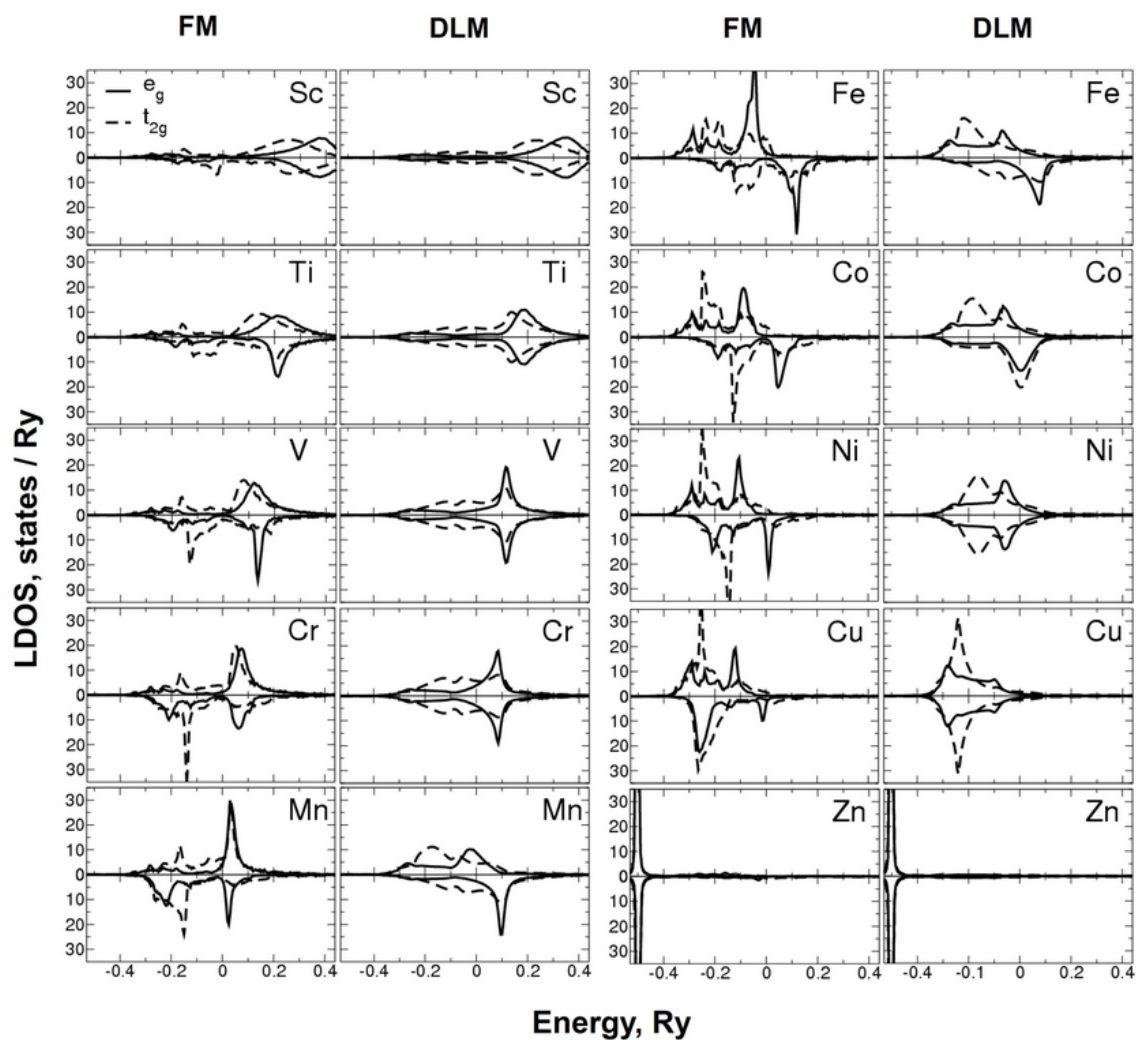


Рис. 3.1. Локальные плотности электронных  $d$ -состояний (LDOS) атомов примесей в ОЦК железе для ФМ состояния (слева) и парамагнитного состояния (справа) [16]. Положительные значения плотности состояний соответствуют  $d$  электронам со спином вверх, отрицательные — со спином вниз.  $e_g$  и  $t_{2g}$  состояния показаны сплошной и пунктирной линией. Начало отсчета соответствует энергии Ферми

состояний, формируя более устойчивые связи. В чистом железе (Рисунок 3.1) присутствуют ярко выраженные зоны заполненных  $t_{2g\uparrow\downarrow}$ ,  $e_{g\uparrow}$  и незаполненных  $e_{g\downarrow}$ ,  $t_{2g\downarrow}$  состояний.

По мере заполнения  $d$ -оболочки происходит увеличение плотности состояний  $t_{2g}$  со спином вниз, что соответствует правилу Хунда. Заполнение  $3d$ -орбиталей со спином вниз заканчивается у Mn ( $3d^5 4s^2$ ), при этом большая часть электронной плотности оказывается на уровне Ферми [16]. Такая ситуация обычно отражает неустойчивость структурного или магнитного состояния [16]; например в [153] было показано, что LDOS на Mn зависит от объема. Для элементов правее Fe дополнительные  $3d$ -электроны вынуждены заполнять  $t_{2g}$  со спином вверх, так что магнитные моменты примеси должны быть сонаправлены магнитным моментам железа (ФМ состояние).

Таким образом, рассмотренные два типа локальных плотностей состояний атомов примесей однозначно связаны с двумя типами их магнитных состояний (Рисунок 3.2). Тип I соответствует антиферромагнитному состоянию примеси в матрице ОЦК железа, тогда как тип II — ферромагнитному, что согласуется с [150, 152–154]. Промежуточным элементом является Mn, особенностью которого является наличие двух состояний, отличающихся направлением магнитного момента по отношению к моменту в матрице [150, 152, 153] и имеющих близкие энергии при малых концентрациях Mn ( $\approx 3$  at.%).

Электронная структура примесей Co и Ni в ОЦК Fe мало отличается от чистого железа, что характеризует эти элементы как наиболее родственные [16]. Поэтому следует ожидать их хорошей растворимости в ОЦК Fe. Действительно, на фазовой диаграмме Fe-Co и Fe-Ni присутствуют широкие области гомогенности. При легировании никелем вблизи уровня Ферми формируется пик антисвязывающих  $e_{g\downarrow}$  состояний и, следовательно, твердый раствор Fe-Ni будет менее устойчивым по отношению к распаду, чем Fe-Co. Это согласуется с результатами эксперимента в [166].

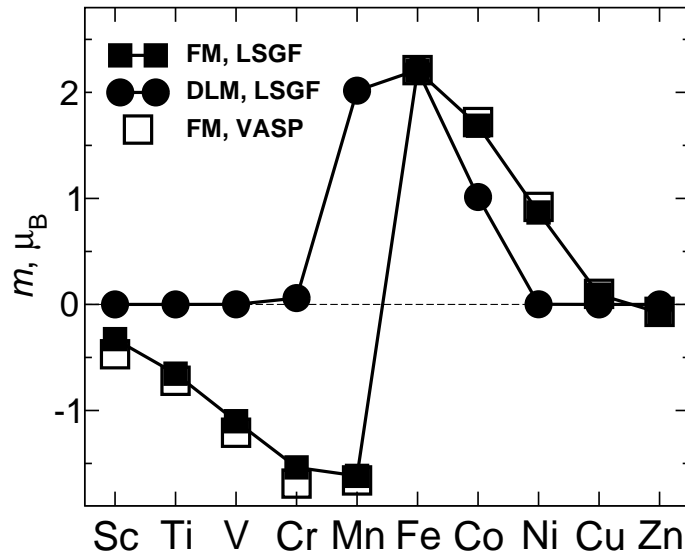


Рис. 3.2. Магнитные моменты,  $m$ , различных примесей в ОЦК железе в ФМ состоянии [16] (LSGF; PAW-VASP с учетом релаксаций атомных позиций [16]) и абсолютная величина магнитного момента в парамагнитном состоянии в DLM приближении (LSGF)

Электронная структура качественно изменяется при переходе от Ni к Cu, когда все электронные  $d$  состояния оказываются заполненными (Рисунок 3.1). В этом случае гибридизация  $d_{\text{Cu}}-d_{\text{Fe}}$  состояний приводит к изменениям LDOS Cu в глубине валентной зоны и практически не влияет на состояния вблизи энергии Ферми. В результате, замещение Fe атомом Cu не ведет к формированию прочной металлической связи, что является причиной низкой растворимости Cu в ОЦК Fe. В отличие от меди, где в связи с сильной  $s-d$  гибридизацией имеется заметный вклад  $d^9s$  конфигураций [51], в цинке электронная структура полностью стабилизирована,  $d$ -состояния заполнены и сильно локализованы (Рисунок 3.1). Оболочка внешних электронов, ответственных за образование химической связи, также полностью заполнена и  $s$ -электроны экранируют остов более эффективно, что приводит к отсутствию электронных состояний вблизи энергии Ферми на Рисунке 3.1.

Переход к ПМ состоянию приводит к изменению плотности состояний и сглаживанию пиков LDOS  $e_g$  и  $t_{2g}$  [16]. Для элементов в начале и в конце  $3d$  периода наблюдается совпадение LDOS со спинами вверх и вниз, что

приводит к исчезновению магнитного момента на примесях Sc, Ti, V, Cr, Ni, Cu в DLM состоянии (магнитные моменты сохраняются только на Mn, Fe, Co, Рисунок 3.2) [16].

В [16] показано, что локальные деформации (относительное изменение радиуса первой координационной сферы  $\delta r_1/r_1$ ) и концентрационное расширение  $\alpha = (1/a)(\delta a/\delta c)$ , сопровождающие замещение Fe легирующим элементом, закономерно изменяются с номером атома в Периодической Таблице, достигая наименьшего значения для  $3d$ -элементов, соседствующих с железом. Согласно [16] введение любой из рассматриваемых примесей приводит к увеличению объема сплава, однако величина концентрационного расширения не коррелирует с изменением радиуса первой координационной сферы  $\delta r_1/r_1$ . Расхождение между деформациями на первой координационной сфере и общим изменением объема свидетельствует о неадекватности использования концентрационного расширения сплавов для описания локальных деформаций [18], что обусловлено наличием нелокальных вкладов в энергию сплава, а также деформациями во второй и более далеких координационных сферах [16].

### 3.3. Энергии растворения и смешения $3d$ элементов в ОЦК железе

Расчет энергии растворения и смешения  $3d$  элементов в ОЦК железе проводился методами теории функционала электронной плотности [60, 61], использующими формализм функций Грина [100, 101] и реализованными в CPA [73]. Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в GGA [84].

Для расчета энергии смешения

$$\Delta E_{mix} = E_{tot} - (1 - c)E_{Fe} - cE_X \quad (3.1)$$

использовался метод точных МТ-орбиталей (EMTO) [111–114, 120]. Здесь  $E_{tot}$  — полная энергия сплава Fe-X, приходящаяся на атом,  $E_{Fe}$  и  $E_X$  — пол-

ные энергии соответствующих элементов в основном состоянии в расчете на один атом,  $c$  — концентрация элемента X. Для того, чтобы учесть влияние переноса заряда между компонентами сплава, в расчет был включен дополнительный вклад в одноэлектронный потенциал компонентов и в полную энергию сплава за счет экранирования [122, 123]. При расчете энергии смешения использовался рассчитанный параметр решетки.

Энергия растворения вычислялась как разница энергии сплава  $n$ -атомной суперячейки, содержащей  $(n - 1)$  атомов сорта A и одну примесь за вычетом энергии суперячейки без примесей и энергии одного атома примеси в собственном кристалле:

$$E_{sol} = E_{Fe_{n-1}X} - \left( \frac{n-1}{n} E(Fe) + E(X) \right). \quad (3.2)$$

Для расчета энергии растворения использовались 54-атомные ячейки. Расчеты проводились на фиксированном объеме, соответствующем экспериментальным данным при низкой температуре для ФМ состояния чистого железа  $a_0 = 2.86 \text{ \AA}$  [163, 164] и для ПМ состояния Fe с периодом решетки  $2.90 \text{ \AA}$  [164]. Обоснование такой расчетной схемы было представлено в работе [39]. Энергии растворенных элементов брались в основном состоянии при тех же данных условиях (давление и температура). Расчет производился LSGF методом, который позволяет моделировать ПМ состояние и методом PAW-VASP, который позволяет учитывать релаксации. Детали расчетов приведены [16].

Полуостовные состояния были включены в расчеты электронной структуры и в расчеты полной энергии для Sc (заполненная  $3p$ -зона достаточна близка к  $3d$ - и  $4s$ -зонам). Для этого глубина контура для интегрирования по энергии была увеличена, чтобы контур захватывал как полуостовные, так и валентные состояния. Использовалась мультипольная коррекция приближения атомных сфер (ASA+ M) [124, 165]. Расчеты проводились с максимальным орбитальным квантовым числом  $l_{max} = 3$ . Соответственно, несфе-

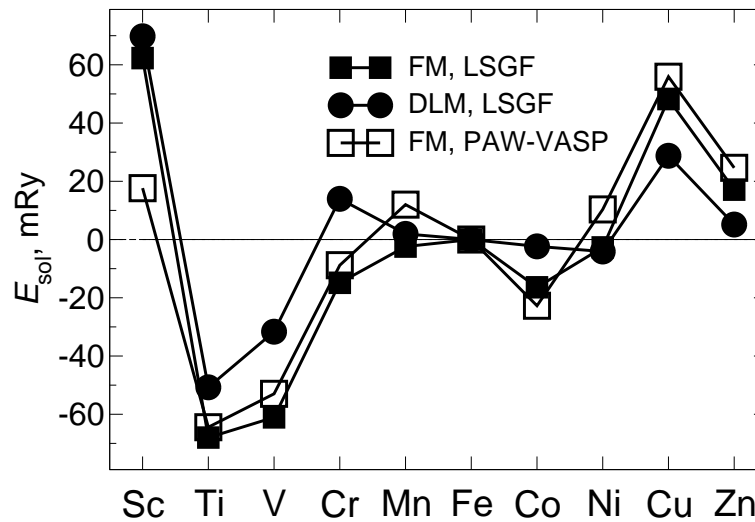


Рис. 3.3. Энергии растворения легирующих элементов в ОЦК железе: нерелаксированный (LSGF) расчет для ферромагнитного и парамагнитного состояния [16] и релаксированный (PAW-VASP) расчет (из [16]) для ферромагнитного состояния

рическая зарядовая плотность до момента  $l = 6$  учитывалась в электростатическом расчете энергии.

Энергии растворения одиночной примеси,  $E_{sol}$ , рассчитанные для 54-атомной ячейки ОЦК LSGF методом для ФМ и ПМ (моделируемого в DLM) состояний железа, показаны на Рисунке 3.3. Для оценки вклада атомной релаксации приведены также результаты расчетов энергии растворения методом PAW-VASP в ФМ состоянии из [16]. 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 ( $E_{sol} < 0$ ), в то время как для элементов правее Fe (за исключением Co) – наоборот,  $E_{sol} > 0$ . Учет релаксации атомных позиций в окрестности примеси существенно не изменяет энергии растворения для рассматриваемых элементов, за исключением Sc, который вызывает значительные искажения решетки Fe [16].



Расчеты энергии растворения для ФМ состояния согласуются с результатами работы [152] (см. Таблицу 3.1), где они обсуждались в рамках простой модели, рассматривающей изменение величины  $E_{sol}$  в зависимости от заполнения  $d$  зоны. Такое поведение типично для многих когезионных характеристик ([15], также см. раздел 3.5.) и объясняется моделью Фриделя [167]. Однако эти представления не воспроизводят растворимость Sc из-за наличия полуустовных  $3p$  состояний (Sc является первым элементом  $3d$  периода и  $3p$ -зона достаточно близка к  $3d$ - и  $4s$ -зонам) и растворимость Zn, который не является  $3d$  металлом и для которого  $3d$  оболочка полностью заполнена и стабильна.

Таблица 3.1

Энергии растворения  $3d$  элементов (mRy) в ферромагнитном ОЦК железе, рассчитанные LSGF методом [16] в сравнении с PAW-VASP результатами из работ [16, 152]

| метод               | Sc   | Ti    | V     | Cr    | Mn   | Fe    | Co   | Ni   | Cu   |
|---------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| LSGF-GGA, [16]      | 62.3 | -68.3 | -61.0 | -14.9 | -0.2 | -16.4 | -2.7 | 48.2 | 17.1 |
| VASP-PAW-GGA, [16]  | 17.6 | -64.4 | -53.0 | -8.8  | 12.0 | -22.7 | 10.3 | 55.9 | 24.6 |
| VASP-PAW-GGA, [152] |      | -58.2 | -51.4 | -7.9  | 18.6 | -8.0  | 9.6  | 56.1 |      |

Магнетизм вносит существенный вклад в растворение практически для всех  $3d$  элементов [16]. Его влияние особенно заметно в случае Cr [8, 171]; переход в ПМ состояние сопровождается сменой знака  $E_{sol}$ . Как видно из Рисунка 3.3 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 citefex13. Это связано с отмеченными в разделе 3.2. особенностями

электронной структуры, вследствие которых образование Cu-Fe, Zn-Fe связи не сопровождается уменьшением энергии [16]. В результате величина  $E_{sol}$  определяет предел растворимости, который для меди в железе оказывается более низкий, чем для Zn [3, 56, 168]. При этом предел растворимости зависит от магнитного состояния, что приводит к увеличению растворимости при температуре Кюри, более выраженному в случае Zn [3, 56, 157, 168].

На фазовых диаграммах Fe-Co и Fe-V, для которых значения  $E_{sol} < 0$  и велико по абсолютной величине для ФМ состояния, присутствуют широкие области твердых растворов [168]. В то же время для Ti, имеющего наибольшую по абсолютной величине энергию растворения ( $E_{sol}$ ) и образующего прочную металлическую связь с Fe, область твердого раствора невелика и ограничивается появлением интерметаллида  $Fe_2Ti$  [168]. Этот пример показывает, что энергия  $E_{sol}$ , определенная по отношению к распаду на чистые компоненты, не характеризует в полной мере растворимость элемента. Для последовательного анализа фазовых равновесий в сплаве необходимо более детально знать эффективные энергии взаимодействия между атомами растворенного элемента для учета возможности образования интерметаллических фаз [16].

Отрицательное значение энергии растворения является необходимым условием растворимости данного элемента в Fe. В то же время, величина  $E_{sol}$  может меняться при увеличении концентрации. В частности, энергия растворения  $E_{sol} < 0$  для Cr при концентрации около 1.85 ат.‰ (Рисунок 3.3), в то время как при концентрации  $c_{Cr} > 20\%$  на фазовой диаграмме существует двухфазная область  $\alpha + \sigma$ . Для Mn и Ni энергия  $E_{sol} > 0$ , но близка к нулю. Как известно, Ni образует с Fe широкий ряд твердых растворов, в то время как в Fe-Mn существует ряд упорядоченных фаз.

На Рисунке 3.4 приведены энергии смешения (см. формулу (3.1)) для различных элементов в зависимости от концентрации, рассчитанные методом ЕМТО. Видно, что переход в ПМ состояние приводит к увеличению

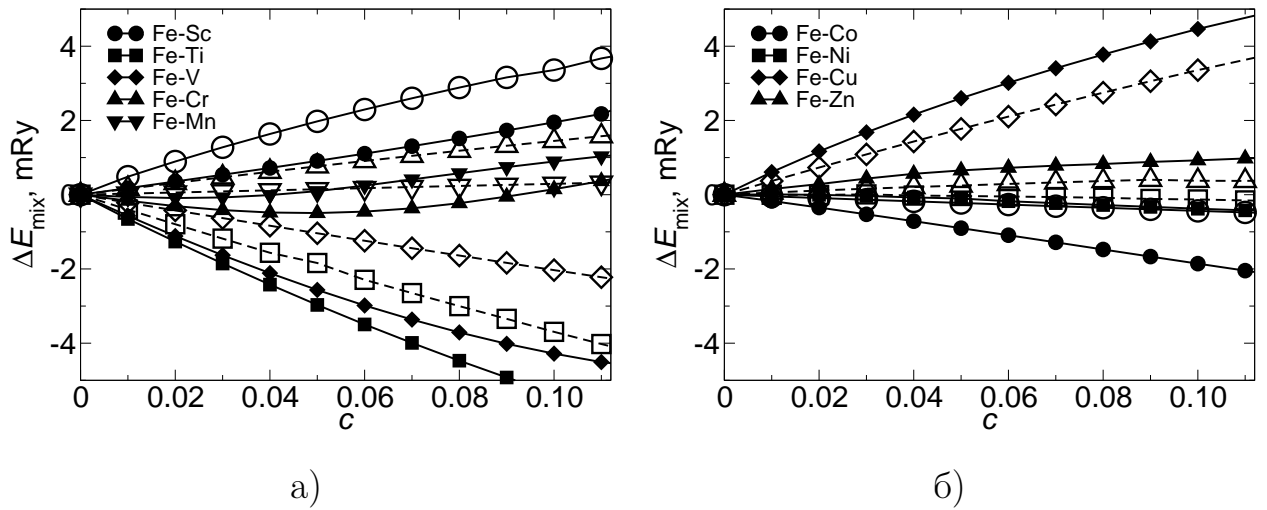


Рис. 3.4. Энергия смешения твердых растворов замещения в ОЦК железе в зависимости от концентрации для ферромагнитного (темные символы) и парамагнитного (DLM) состояния (светлые символы) [16]

$E_{mix}$  для элементов левее Fe (Рисунок 3.4а) и уменьшению — для элементов правее Fe (Рисунок 3.4б). Исключения составляют ближайšie к Fe элементы Mn, Ni, Co. Для Co и V  $\Delta E_{mix} < 0$  и уменьшается с ростом концентрации, что согласуется с широкой областью твердых растворов в системах Fe-Co и Fe-V [16].

Немонотонное поведение обнаружено для Mn и Cr (смена знака и минимум  $\Delta E_{mix}$  при низких концентрациях, Рис.3.4), что является отклонением от модели регулярных растворов и согласуется с результатами предыдущих расчетов [8, 65, 145–147, 171]. Такое поведение присутствует в ФМ состоянии ОЦК Fe и означает, что распад в системах Fe-Cr, Fe-Mn становится возможным при концентрации, превышающей некоторое критическое значение.

Для системы Fe-Cu зависимость энергии смешения  $\Delta E_{mix}$  для ФМ состояния находится в хорошем согласии с предыдущими расчетами [169]. При переходе в ПМ состояние энергия смешения и, соответственно, движущая сила распада в системе Fe-Cu уменьшается, что отражается на форме линии растворимости [3, 56, 157]. Подобная ситуация наблюдается для Fe-Zn [3, 56], но в этом случае эффект магнетизма более выражен.

### 3.4. Энергии взаимодействия между атомами легирующих элементов в двойных системах

Взаимодействия между растворенными атомами для данной координационной сферы рассчитывались как разница энергий двух суперячеек: одна с парой примесей на определенном расстоянии друг от друга, соответствующем заданной координационной сфере, и вторая с двумя атомами, разделенными максимально возможным расстоянием в пределах данной суперячейки. В данной работе использовалась 128-атомная суперячейка. Электронная структура, магнитный момент и полная энергия суперячеек рассчитывались методом LSGF [109]. Детали расчетов могут быть найдены в [16]. Подходы, основанные на CPA, являются удобными для расчета неупорядоченных сплавов [39], как в случае ФМ, так и для ПМ состояния, в приближении DLM [71, 72]. Расчеты проводились на фиксированном объеме, соответствующем экспериментальным данным при низкой температуре для ФМ состояния чистого железа  $a_0 = 2.86 \text{ \AA}$  [163, 164] и для ПМ состояния железа с периодом решетки  $2.90 \text{ \AA}$  [164]. Обоснование такой расчетной схемы было представлено в работе [39]. Полуустовные состояния были включены в расчеты электронной структуры и в расчеты полной энергии для Sc (заполненная  $3p$ -зона достаточна близка к  $3d$ - и  $4s$ -зонам). Для этого глубина контура для интегрирования по энергии была увеличена, чтобы контур захватывал как полуустовные, так и валентные состояния.

На Рисунке 3.5 приведены результаты расчетов 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 (вклад более дальних соседей не дает существенно-го вклада [152]). Расчеты взаимодействий для ФМ состояния проводились при фиксированном объеме, соответствующем экспериментальному низко-

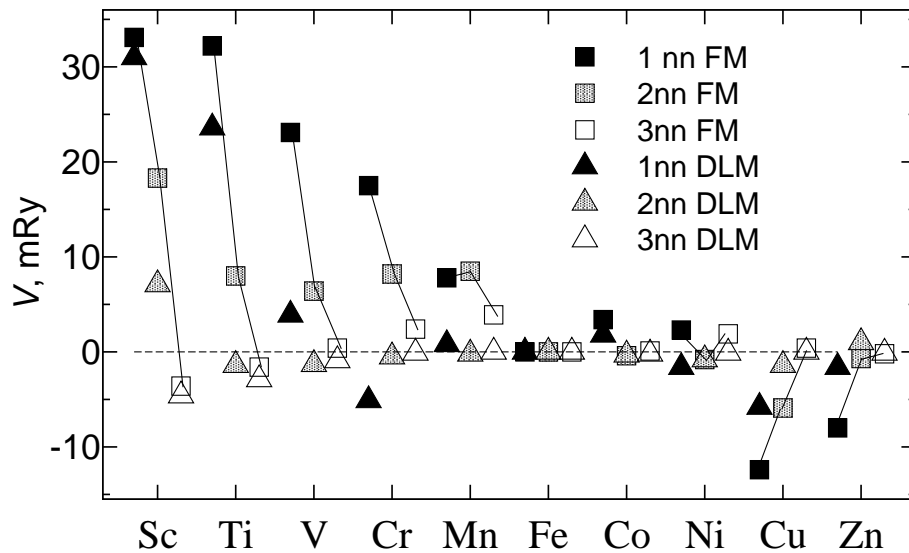


Рис. 3.5. Энергия эффективного парного взаимодействия для различных легирующих элементов в зависимости от номера координационной сферы и магнитного состояния Fe [16]. Отрицательная энергия взаимодействий соответствует притяжению между примесными атомами, положительная — отталкиванию

температурному периоду решетки чистого железа,  $a = 2.86 \text{ \AA}$  [163, 164], а для парамагнитного состояния расчеты — при  $a = 2.90 \text{ \AA}$  [164].

Энергии взаимодействия в ФМ состоянии, полученные LSGF методом (без учета релаксации), хорошо согласуются с результатами расчетов VASP-PAW-GGA [152] и VASP-USSP-GGA [170] (см. Таблицу 3.2), за исключением Mn, Ti, Sc. Для Mn различие связано с его неустойчивым магнитным состоянием в матрице ОЦК Fe (раздел 3.2.). Для Sc и Ti отклонения связаны с вкладом атомной релаксации, причем для Sc этот вклад наиболее существенный [16].

Из Рисунка 3.5 видно, что Cu и Zn являются единственными среди рассмотренных элементов, для которых  $V < 0$  как в ФМ, так и в ПМ состоянии. Это является причиной распада в системах Fe–Cu, Fe–Zn. При переходе в ПМ состояние происходит ослабление Cu–Cu, Zn–Zn взаимодействий и при температуре Кюри происходит излом на кривых растворимости [3, 56], который более выражен для системы Fe–Zn. Среди  $3d$  элементов Cu является выделенным; для него достигается наибольшее (по модулю) значение энер-

Таблица 3.2

Энергии взаимодействия  $3d$  элементов (mRu) в ферромагнитном  
ОЦК железе [16] в сравнении с результатами  
VASP-PAW-GGA [152] и VASP-USSP-GGA [170] расчетов для трех  
ближайших координационных сфер (КС)

| № КС | Метод               | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Co   | Ni   | Cu    | Zn   |
|------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 1    | LSGF-GGA, [16]      | 33.1 | 32.2 | 23.1 | 17.5 | 7.8  | 3.4  | 2.3  | -12.4 | -8.0 |
|      | VASP-PAW-GGA, [152] |      | 17.9 | 17.2 | 17.8 | -5.9 | 3.1  | -1.6 | -18.3 |      |
|      | VASP-USSP, [170]    |      |      |      |      | 20.6 |      | 5.1  | -10.3 |      |
| 2    | LSGF-GGA, [16]      | 18.3 | 8.0  | 6.4  | 8.2  | 8.5  | -0.4 | -0.8 | -5.9  | -0.7 |
|      | VASP-PAW-GGA, [152] |      | 9.8  | 8.9  | 9.1  | -2.8 | -0.6 | -0.1 | -4.4  |      |
|      | VASP-USSP, [170]    |      |      |      |      | 11.0 |      | -1.5 | -2.2  |      |
| 3    | LSGF-GGA, [16]      | -3.6 | -1.6 | 0.4  | 2.4  | 3.9  | 0.1  | 1.9  | 0.4   | -0.2 |
|      | VASP-PAW-GGA, [152] |      | 0.5  | 1.2  | 2.8  | 0.1  | 0    | 1.4  | -1.3  |      |

гии эффективного Cu-Cu взаимодействия, что приводит к низкой растворимости Cu в ФМ ОЦК Fe [16].

Для Co и Ni энергии взаимодействий оказались близки к нулю, свидетельствуя о том, что для одноименных пар этих примесей безразлично их взаимное положение в ФМ ОЦК Fe. Для всех остальных примесей  $V > 0$  на первой координационной сфере, то есть атомам легирующего элемента невыгодно сближаться друг с другом. В этом случае сплав устойчив к распаду, а образование ближнего или дальнего порядка зависит от поведения потенциала  $V(r)$  на более далеких координационных сферах. Так для Ti и Sc зависимость  $V(r)$  имеет минимум для третьей координационной сферы, это делает предпочтительным образование выделений фаз Лавеса в системах Fe-Sc, Fe-Ti при достаточной концентрации легирующего компонента; хотя при малых концентрациях эти элементы образуют с железом твердый раствор.

Межатомные взаимодействия закономерно изменяются в зависимости от номера элемента в Периодической Таблице, достигая минимального значения для соседних с Fe элементов [16]. 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 [16], а в случае Cr величина  $V$  меняет знак [8, 16].

### 3.5. Расчет взаимодействий примесей замещения с вакансиями

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. Детальное знание этих взаимодействий важно для прогнозирования долгосрочного поведения конструкционных материалов под облучением, а также для прогресса понимания кинетических процессов в сплавах. Взаимодействия примесных атомов с вакансиями также важны для развития атомистического моделирования образования, миграции, и особенно, агломерации радиационных дефектов.

Экономическая целесообразность требует увлечения длительности работы ядерных реакторов и проектируемых термоядерных аппаратов, а также обеспечения бесперебойной работы материалов конструкций в течение того же времени. Практически все материалы, из которых изготавливаются различные конструкционные узлы атомных и термоядерных установок, подвергаются действию излучений во время их работы. При облучении образуются радиационные дефекты, в том числе избыточное количество вакансий, которые вступают в реакции друг с другом и с другими дефектами, включая примесные атомы [172]. Инициированные радиационными дефектами изменения свойств материалов нередко затрудняют их практическое использование, что ограничивает срок работы ядерных реакторов. Основным тре-

бованием к поведению материалов при облучении является их способность противостоять воздействию излучений и сохранять исходные свойства (например, механические) под воздействием облучения, то есть иметь хорошую радиационную стойкость [172]. Происходящее при облучении упрочнение металлов и сплавов приводит к снижению их пластичности и в результате к охрупчиванию. Поэтому проблема выбора, создание новых и прогнозирование работы конструкционных радиационно-стойких материалов приобретает принципиальное значение в дальнейшем прогрессе освоения новых источников энергии.

Ферритно и ферритно-мартенситные стали чрезвычайно устойчивы к сильному нейтронному облучению [173]. Поэтому они рассматриваются как перспективные материалы для строительства ядерных реакторов нового поколения, а также для будущих термоядерных реакторов [174,175]. Ускорение диффузии при облучении сопутствует сегрегации и выделению нерастворимых примесей (таких как примеси меди в  $\alpha$ -Fe), что сильно влияет на механические свойства ферритных сталей для ядерной энергии [176–180].

Как следует из [181–183] взаимодействия вакансии и растворенной примеси (вакансия-Cu) на первой и второй координационных сферах являются самыми сильными взаимодействиями точечных дефектов в разбавленных твердых растворах Cu в  $\alpha$ -Fe (вакансия-Cu взаимодействия оказываются даже сильнее, чем Cu-Cu взаимодействия, приводящие к выделению меди) [11]. Исследования путем атомистического моделирования показывают, что сильное связывание вакансии-медь или кластеров меди в железной матрице имеет глубокое воздействие на диффузию меди в железе [181–183]. Таким образом, знания о взаимодействиях вакансий и примесных атомов в  $\alpha$ -Fe и ферритных сталях имеет большое практическое значение, поскольку дает возможность для моделирования эволюции структуры и прогнозирования механического поведения этих материалов при облучении. Нет систематических экспериментальных данных о взаимодействиях вакансий



и растворенных примесей в Fe [43], и эксперименты обычно проводят при низких температурах, где матрица железа находится в полностью упорядоченном ферромагнитном состоянии (ФМ). Большинство первопринципных расчетов [152, 184, 185] также дают информацию о взаимодействиях примеси-вакансии в упорядоченном ФМ состоянии при 0 К. Однако, информация о взаимодействиях вакансий и растворенных элементов при температурах, близких к технологически важным температурам производства и эксплуатации реакторных сталей, как правило, отсутствует. В этих условиях магнитная структура железа не является ни полностью магнитно упорядоченной и ни полностью неупорядоченной. Существуют явные свидетельства, что магнитное упорядочение сильно влияет на многие важные технологические свойства стали. В частности, коэффициенты самодиффузии и диффузии примесей (зависимость Аррениуса) обладают аномалиями вблизи точки Кюри для ферромагнитных металлов и сплавов [186]. Хотя магнитные эффекты в диффузии атомов в  $\alpha$ -Fe были представлены с точки зрения феноменологических моделей и полезны для практического применения [159, 160] строгое микроскопическое рассмотрение отсутствует.

Энергии взаимодействия были получены из расчетов полной энергии для суперячеек методом LSGF [109]. Энергии парного взаимодействия между двумя дефектами, разделенными расстоянием равным радиусу  $n$ -ой координационной сферы, были рассчитаны в 128-атомной ( $4 \times 4 \times 4$ ) кубической суперячейке как разница между полной энергией суперячейки, содержащей связанные пары дефектов, и суперячейки, содержащей те же пары дефектов в диссоциированных конфигурациях (разделенные максимально возможным расстоянием в пределах данной суперячейки). Каждый атом суперячейки вместе с атомами трех координационных сфер рассчитывается самосогласованно в локальной зоне взаимодействия, встроенной в эффективную среду метода LSGF. Вакансии моделируются с помощью пустых

сфер. Используются сферы одинакового атомного радиуса для всех узлов суперячейки, в том числе и для пустых.

Полная энергия была рассчитана в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [84]. Расчеты функций Грина проводились с максимальным орбитальным квантовым числом  $l_{max} = 3$ . Полуостовные состояния были включены в расчет электронной структуры и в расчет полной энергии для таких элементов, как P, S, Sc, Zr, Nb, и для этой цели глубина контура для комплексного интегрирования была увеличена так, чтобы включить полуостовные состояния вместе с валентными состояниями [15].

Использование приближения атомных сфер ограничивает учет локальных релаксаций вокруг точечных дефектов. Пренебрежение локальными релаксациями является приемлемым приближением в данной работе, так как объем несоответствия (параметр, характеризующий зависимость параметра решетки от концентрации примеси X,  $\delta_X = \frac{3}{a} \frac{\partial a}{\partial c}$ ) является относительно небольшой величиной для вакансий в  $\alpha$ -Fe ( $\delta_{vac} = -0.05$  [43]), а также для растворенных элементов, выбранных для данного исследования. Таким образом, данные расчеты дают лишь химический вклад во взаимодействия вакансия-примесь. В случае представляющем наибольший интерес, когда химический вклад очень сильный, упругий вклад ожидается относительно небольшим и может быть несущественным [15]. Взаимодействие вакансии с примесью фосфора в  $\alpha$ -Fe представляет именно такой пример [179]. В отличие от расчета примесь-вакансия релаксации могут более существенно влиять на энергию взаимодействия вакансии с вакансией из-за сильного неупругого взаимодействия внутри дивакансии [43].

Расчеты проводились для двух состояний матрицы  $\alpha$ -Fe: для полностью ФМ упорядоченного состояния и полностью неупорядоченного ПМ состояния в модели DLM [71]. В ФМ расчетах все магнитные моменты на атомах Fe были первоначально установлены равными по длине и направлению; магнитный момент на вакансии был первоначально установлен на ноль. Затем

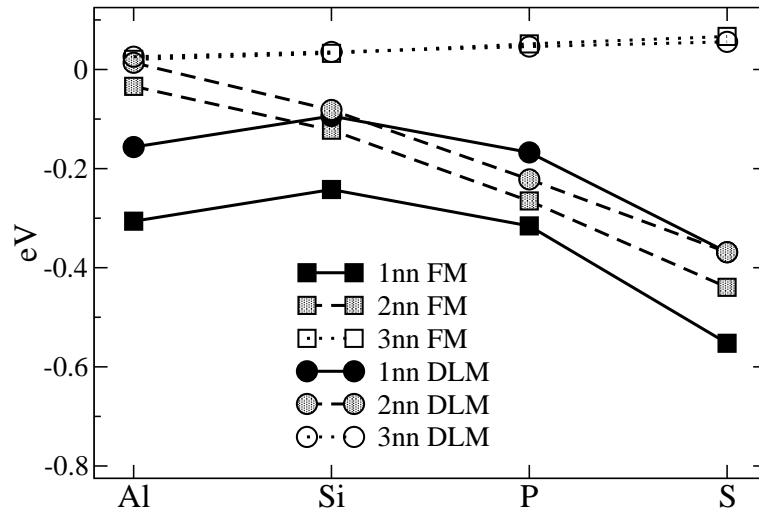
все моменты были полностью релаксированны во время самосогласованных итераций. В расчетах DLM каждый узел решетки считается занятым 50% Fe  $\uparrow$  (железо со спином вверх) и 50% Fe  $\downarrow$  (железо со спином вниз). Аналогичное описание было использовано для примеси и даже для вакансий. Такой эффективный сплав на каждом узле решетки использовался в приближении когерентного потенциала, проводя дополнительные циклы самосогласования. Магнитные моменты на всех атомах принимали ненулевые начальные значения и затем полностью были релаксированы. Очевидно, что ФМ и ПМ расчеты позволяют получить взаимодействия вакансии с примесью в предельных случаях полного магнитного порядка при  $T = 0$  и полностью магнитно-неупорядоченного состояния соответственно. Сравнение этих двух предельных случаев позволяет предсказать, как и насколько влияет магнитное упорядочение матрицы железа на взаимодействия вакансии с растворенными атомами.

Взаимодействия вакансий и растворенных элементов рассчитывались как разница энергий двух суперячеек: одна с парой дефектов на расстоянии определенной координационной сферы и другая с двумя дефектами, разделенными наиболее большим расстоянием в пределах данной суперячейки. Расчеты в ФМ состоянии проводились при фиксированном объеме, соответствующем экспериментальному значению параметра решетки чистого железа при низкой температуре,  $a_0 = 2.86 \text{ \AA}$  [163, 164], в то время DLM расчеты проводились для двух параметров решетки:  $a_0 = 2.86 \text{ \AA}$  для ФМ расчетов и  $a_1 = 2.90 \text{ \AA}$  [164], что соответствует ПМ состоянию железа при высокой температуре. Это позволило оценить вклад за счет магнитного беспорядка как разницу DLM и ФМ взаимодействий, также как и влияние параметра решетки (в связи с расширением решетки), которое рассчитывалось как разница между DLM взаимодействиями, рассчитанными для двух значений параметра решетки.

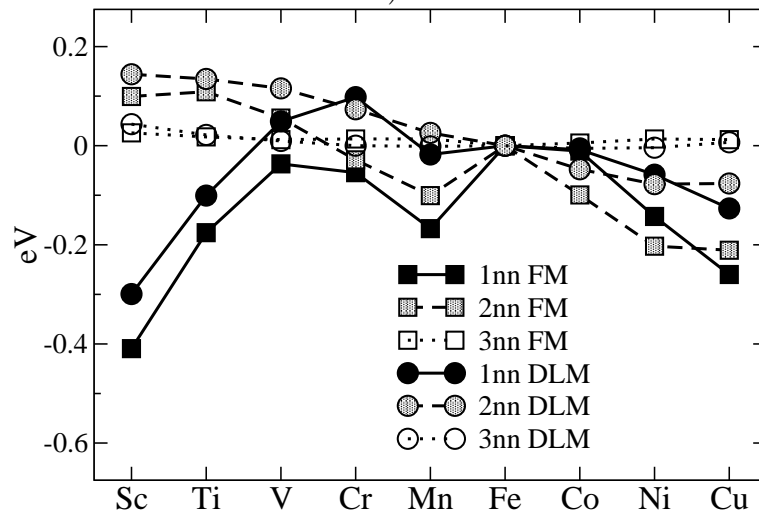
Самые сильные взаимодействия вакансий и растворенных элементов наблюдаются, когда два дефекта близки друг к другу, и как правило, находятся на первой или второй координационных сферах. На Рисунке 3.6 показаны рассчитанные взаимодействия вакансий с примесями на 1-ой, 2-ой и 3-ей координационных сферах для  $3p$ ,  $3d$  и  $4d$  растворенных элементов в ОЦК Fe матрицы для двух магнитных состояний ФМ для 2.86 Å и ПМ для 2.90 Å. Положительный знак энергии взаимодействия соответствует отталкиванию между вакансией и примесью.

Взаимодействия вакансий с примесями для первых ближайших соседей имеют параболическую зависимость от порядкового номера в случае  $3p$ - и  $4d$ - примесей с максимумами для Si и Tc соответственно (Рисунок 3.6). Аналогичное параболическое поведение для  $4d$  известно для энергии когезии и связанных с ней свойствами переходных металлов и сплавов [187], а также для взаимодействий растворенных веществ и вакансий в других матрицах [188], что можно объяснить [165] с использованием модели Фриделя [189]. В случае  $3d$  примесей (Рисунок 3.6) для ближайших соседей дефектов, взаимодействия имеют минимум, а не максимум в середине ряда. Это отклонение может быть связано с образованием больших магнитных моментов некоторых  $3d$  примесей в  $\alpha$ -Fe как показано на Рисунке 3.7. Очевидно, что магнитное состояние мало влияет на общие тенденции взаимодействий вакансия-примесь, несмотря на то, что ФМ и DLM взаимодействия отличаются довольно заметно на первой координационной сфере [15].

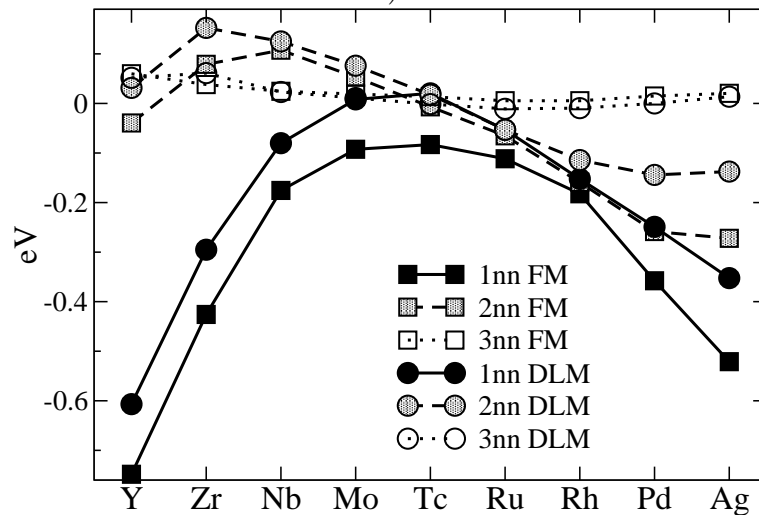
Сильные взаимодействия вакансий и растворенных элементов на второй координационной сфере являются следствием того, что первая и вторая координационные сферы близки для ОЦК структуры (отличаются лишь на 15%), а взаимодействия на третьей сфере относительно слабы и в основном являются отталкивающими [15]. Недавние расчеты в [152] показали, что взаимодействия вакансия-примесь за пределами 3-ей координационной сферы в ФМ ОЦК Fe являются небольшими.



а)



б)



в)

Рис. 3.6. Рассчитанные взаимодействия вакансий и растворенных атомов замещения [15], находящихся в положении первых (1nn), вторых (2nn) и третьих (3nn) ближайших соседей в ферромагнитном и парамагнитном состоянии железной матрицы для: а)  $3p$ -примесей, б)  $3d$ -примесей, в)  $4d$ -примесей

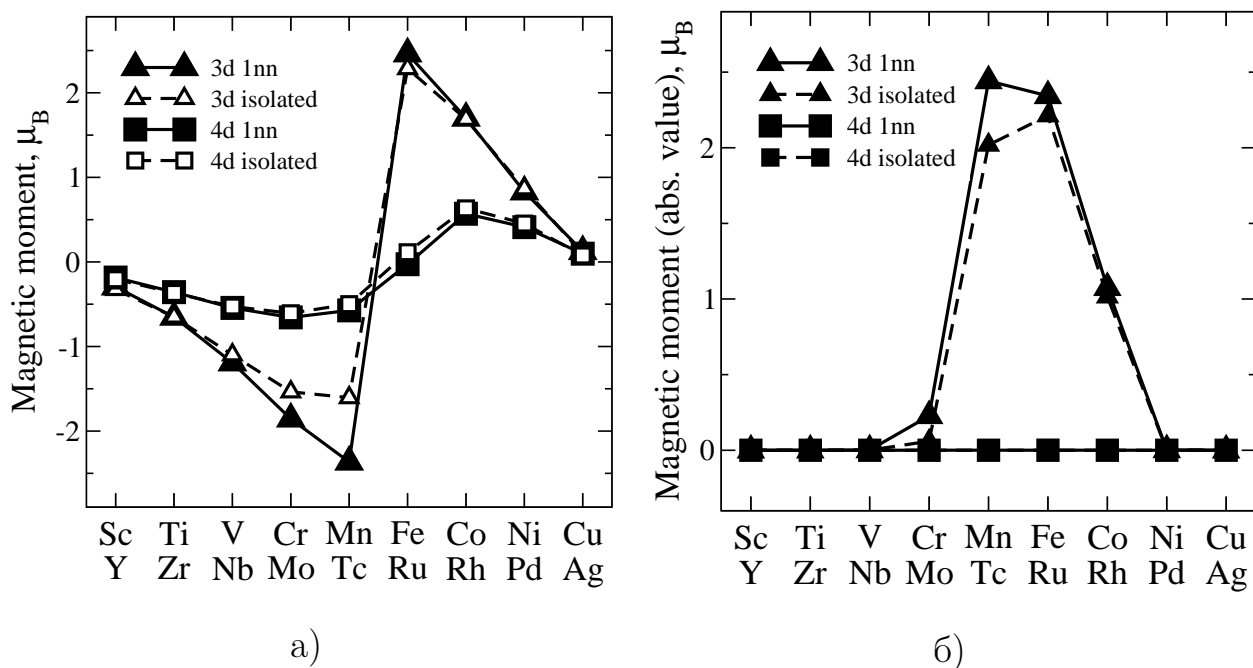


Рис. 3.7. Магнитные моменты (в магнетонах Бора,  $\mu_B$ ) на  $3d$  и  $4d$  элементах в а) парамагнитном и б) в ферромагнитном состояниях  $\alpha$ -Fe [15]. Знак магнитного момента примеси в ферромагнитном состоянии положительный, если магнитный момент параллелен глобальной намагниченности, и отрицательный, если антипараллелен

Тем не менее, зависимость вакансий растворенных взаимодействий от атомного номера на 2-ой сфере довольно сильно отличается от 1-ой сферы. Взаимодействия для 2-ой координационной сферы монотонно убывают, изменяясь от положительного до отрицательного значения к концу каждой ( $3p$ ,  $3d$  или  $4d$ ) серии [15]. В результате, ближе к концу каждой серии, имеет место ситуация, при которой взаимодействия на 1-ой и 2-ой координационных сферах отрицательные, что соответствует притяжению, а в некоторых случаях (P, Ni и Co) взаимодействия вакансий с растворенными элементами на 2-ой координационной сфере сильнее, чем на 1-ой [15]. Еще одна интересная ситуация реализуется в начале каждой серии переходных металлов (Sc, Ti, V, Y, Zr и Nb), где взаимодействия вакансий с растворенными элементами на 2-ой координационной сфере отталкивающие, а взаимодействия на 1-ой координационной сфере соответствуют притяжению [15].

Взаимодействия вакансий с  $3d$  примесями V, Cr, Mn демонстрируют качественное изменение в зависимости от магнитного упорядочения в железной матрице. Подобное поведение было отмечено для Cr-Cr взаимодействий в разбавленных растворах Fe-Cr на основе Fe [8, 171] (взаимодействия — отталкивание в ФМ состоянии и притяжение — в ПМ состоянии). Кроме того, расчеты предсказывают разные взаимодействия между Cu и вакансией для ФМ и ПМ состояний железа (Рисунок 3.6), но полученная разница лишь количественная.

Далее проводится сравнение рассчитанных взаимодействий вакансия-примесь с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами *ab initio* расчетов. Надежных экспериментальных данных о взаимодействиях вакансий с растворенными элементами в ОЦК Fe немного [43, 190–193]. Однако, существуют недавние теоретические исследования взаимодействий вакансий с растворенными элементами в полностью упорядоченном ФМ  $\alpha$ -Fe [152, 184, 185, 194]. Эти экспериментальные и теоретические результаты приводятся в сравнении с результатами данной работы для ФМ Fe в Таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 показывает рассчитанные нерелаксированные энергии взаимодействий вакансий с  $3d$ -элементами и взаимодействия с учетом локальных релаксаций, полученные методом VASP-PAW в работе [152] для ФМ  $\alpha$ -Fe для фиксированного объема на теоретическом параметре решетки. Несмотря на все различия между двумя вычислительными подходами, полученные энергии взаимодействий достаточно близки друг к другу.

Для того, чтобы сравнить результаты данной работы с другими теоретическими исследованиями (см. [184]), а также с экспериментом, энергии взаимодействий вакансий с растворенными элементами преобразованы в рассчитанные  $E_b$  энергии связи (имеющие противоположный знак энергиям взаимодействий) на каждую пару вакансия-примесь. Кроме того, исходя из работы [184], энергии связи вакансия-примесь представлены в виде хи-

Таблица 3.3

Рассчитанные энергии взаимодействий примесь-вакансия (эВ)  $3d$  и  $4d$  в ФМ  $\alpha$ -Fe [15]. Результаты LSGF расчетов без учета релаксаций ( $a = 2.86 \text{ \AA}$ ) сравниваются с результатами VASP-PAW-GGA расчетов из [152] с релаксацией атомных позиций ( $a = 2.83 \text{ \AA}$ )

| 3d растворенные элементы |                     |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| nn                       | метод               | Ti    | V     | Cr    | Mn    | Fe    | Co    | Ni    | Cu    |
| 1                        | LSGF-GGA [15]       | -0.18 | -0.04 | -0.05 | -0.17 | 0     | -0.01 | -0.14 | -0.26 |
|                          | VASP-PAW-GGA [152]  | -0.24 | -0.06 | -0.06 | -0.21 | 0     | 0.01  | -0.12 | -0.27 |
| 2                        | LSGF-GGA [15]       | 0.11  | 0.06  | -0.03 | -0.10 | 0     | -0.10 | -0.20 | -0.21 |
|                          | VASP-PAW-GGA [152]  | 0.17  | 0.09  | -0.01 | -0.14 | 0     | -0.10 | -0.20 | -0.16 |
| 4d растворенные элементы |                     |       |       |       |       |       |       |       |       |
| nn                       | метод               | Zr    | Nb    | Mo    | Tc    | Ru    | Rh    | Pd    | Ag    |
| 1                        | LSGF-GGA [15]       | -0.43 | -0.18 | -0.09 | -0.08 | -0.11 | -0.18 | -0.36 | -0.52 |
|                          | VASP-PAW-GGA [152]  | -0.73 | -0.37 | -0.17 | -0.13 | -0.11 | -0.15 | -0.30 | -0.53 |
| 2                        | LSGF-GGA, [15]      | 0.08  | 0.11  | 0.05  | -0.01 | -0.07 | -0.16 | -0.26 | -0.27 |
|                          | VASP-PAW-GGA, [152] | 0.07  | 0.14  | 0.11  | 0.04  | -0.02 | -0.10 | -0.18 | -0.21 |

мического (нерелаксированного) вклада  $E_b^{unrel}$  и вклада релаксации  $\Delta E_b^{rel}$ :

$$E_b = E_b^{unrel} + \Delta E_b^{rel}. \quad (3.3)$$

Таблица 3.4 показывает, что имеются хорошие согласия между результатами расчетов и результатами работы [184] практически для всех элементов. Это неудивительно, потому что вклад от релаксаций решетки в энергию связи, рассчитанный в работе [184], составляет менее 0.05 эВ для всех этих элементов, за исключением Ti (0.06 эВ) и Sc (0.36 эВ). Взаимодействия вакансия-примесь для двух этих растворенных элементов находятся в хорошем согласии с соответствующими энергиями нерелаксированных расчетов, полученных в работе [184].



Таблица 3.4

Энергии связи  $E_b$  вакансии с некоторыми  $3p$  и  $3d$  растворенными элементами в ферромагнитном  $\alpha$ -Fe, эВ [15]. Указаны наибольшие энергии связи вакансия-примесь для соответствующей координационной сферы ( $nn$ ). Вклад релаксации  $\Delta E_b^{rel}$  должен быть добавлен к рассчитанным нерелаксированным энергиям  $E_b^{unrel}$  перед тем, как их сравнивать с экспериментальными значениями

|                              | Si          | P    | S    | Sc   | Ti       | V    | Cr       | Mn       | Co          | Ni          | Cu          |
|------------------------------|-------------|------|------|------|----------|------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|
| эксперимент [190], [191]     |             |      |      |      |          |      |          |          |             |             |             |
| $E_b$                        | $\geq 0.21$ |      |      |      | $< 0.10$ |      | $< 0.10$ | $< 0.10$ | $\geq 0.12$ | $\geq 0.21$ | $\geq 0.11$ |
| данная работа, LSGF-GGA [15] |             |      |      |      |          |      |          |          |             |             |             |
| $nn$                         | 1           | 1    | 1    | 1    | 1        | 1    | 1        | 1        | 2           | 2           | 1           |
| $E_b^{unrel}$                | 0.24        | 0.32 | 0.55 | 0.41 | 0.18     | 0.04 | 0.05     | 0.17     | 0.10        | 0.20        | 0.26        |
| расчеты VASP-GGA [184]       |             |      |      |      |          |      |          |          |             |             |             |
| $E_b^{unrel}$                | 0.27        | 0.34 | 0.50 | 0.27 | 0.16     | 0.04 | 0.05     | 0.16     | 0.10        | 0.18        | 0.22        |
| $\Delta E_b^{rel}$           | 0.02        | 0.02 | 0.03 | 0.36 | 0.06     | 0.00 | 0.00     | 0.00     | 0.00        | 0.01        | 0.02        |

Результаты расчетов данной работы взаимодействий точечных дефектов в ФМ состоянии позволяет предположить, что энергия связи между примесью молибдена и вакансией должна быть около 0.09 эВ на первой координационной сфере. Этот результат находится в качественном согласии с экспериментальной работой по захвату вакансий [193] на атомах замещения Mo при облучении  $\alpha$ -Fe (0.3 ат.% Mo) сплавов ниже 180 К, а также с результатами предыдущих расчетов [152, 184, 194]. Значение энергии 0.09 эВ в нерелаксированной геометрии ближе к значению 0.17 эВ, полученному в работах [152, 194] в релаксированной геометрии, чем полученное в работе [184] в соответствующем нерелаксированном расчете со значением 0.26 эВ. Результаты взаимодействия вакансия-Mo были подтверждены экспериментально в [195]. Анализ опубликованных данных расчетов взаимодействий вакансия-примесь [15] показали, что результаты для примесей

больших размеров (например, Mo) в ФМ  $\alpha$ -Fe очень чувствительны к параметру решетки и виду релаксаций, применяемых в расчетах (с сохранением объема, как в работе [152] или полной релаксации, как в работе [184]). Также из [12, 15] следует, что в 54 атомной суперячейке по сравнению с 128 атомной суперячейкой взаимодействия рассчитываются с погрешностями на третьей координационной сфере из-за граничных условий. Кроме того, в магнитно-неупорядоченном состоянии расчеты LSGF-GGA показывают сильную чувствительность взаимодействий вакансий с растворенным элементом для 1-ой координационной сферы к параметру решетки (2.90 или 2.86 Å) для  $4d$  примесей переходных металлов, как видно на Рисунке 3.9.

Самый сильный вклад во взаимодействия вакансия-примесь от расширения решетки найден для  $4d$  элементов и других атомов с большим атомным радиусом, например Sc [15]. Для этих элементов вклад в энергию связи от расширения решетки того же порядка, как вклад от магнитного разупорядочивания. Для остальных элементов вклад от расширения решетки мал по сравнению с магнитным вкладом [15].

Далее проводится сравнение результатов рассчитанных взаимодействий вакансий с растворенными атомами Si, Ti, Mn, Co, Ni и Cu в ФМ железе с экспериментальными данными, полученными с помощью метода мюонной спин-спектроскопии ( $\mu$ SR) в работе [190]. Данные, представленные в Таблице 3.4, показывают, что связывание вакансии и примеси в ФМ ОЦК Fe обычно происходит на первой ближайшей координационной сфере, в то время как для пары вакансия-Ni и вакансия-Co связаны со вторыми ближайшими соседями. Для Si и Cu наблюдается одна новая линия в спектрах  $\mu$ SR в эксперименте [190], и этот факт интерпретируется как «захват» вакансий на первых ближайших соседях примеси, что полностью согласуется с полученными результатами [15]. Согласно расчетам данной работы энергия взаимодействия между примесью хрома и вакансией в ФМ  $\alpha$ -Fe являет-

ся относительно небольшой, что согласуется с отсутствием новых линий в спектре  $\mu\text{SR}$  для примеси Cr [190].

Энергия взаимодействия вакансии-Mn в ФМ  $\alpha\text{-Fe}$  составляет 0.17 эВ, что согласуется с экспериментальным значением 0.15 эВ, приведенным в Таблице 3.4 работы [184]. Тем не менее, расчеты предсказывают обращение в нуль энергии связи вакансии-Mn в ПМ состоянии. Кроме того, расчеты предсказывают очень слабое взаимодействие между вакансией и Co в ПМ состоянии ОЦК Fe. Расчеты взаимодействия Ni с вакансией показывают, что в ФМ железе наибольшее притяжение наблюдается на 2-ой координационной сфере, а не на 1-ой сфере. Этот результат находится в согласии с экспериментальными результатами работы [190], где дублет линии наблюдается в спектрах  $\mu\text{SR}$  с Co и Ni, что свидетельствует, что пары вакансия-Co и вакансия-Ni связаны, но за пределами 1-ой координационной сферы.

### 3.6. Эффект магнитного упорядочения

Результаты исследования сплавов на основе ОЦК Fe методами теории функционала электронной плотности показывают, что состояние  $3d$  примесей, а также взаимодействия вакансия-примесь ( $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$ ) в решетке Fe, закономерно изменяются в зависимости от атомного номера в Периодической Таблице (числа валентных  $d$  и  $s$  электронов). Таким образом, электронная структура примеси является тем фактором, который определяет растворимость и межатомные взаимодействия элементов и их влияние на структурное состояние и свойства сталей [15, 16].

При этом существенную роль играет магнитное состояние матрицы, что приводит (в случае легирования Cr, Mn, Co) к нарушению правил Юм-Розери [143]. Эти представления получили дальнейшее развитие в феноменологических моделях [4, 6, 49, 53, 59, 158] в рамках феноменологических подходов, учитывающих суперпозицию магнитных и немагнитных вкладов

в свободную энергию и изменения температуры Кюри при легировании. Использование первопринципных методов позволяет выявить влияние магнетизма на энергии растворения и эффективные межатомные взаимодействия и, соответственно, установить механизм изменения фазового равновесия в зависимости от магнитного состояния. Установлено, что разупорядочение магнитных моментов при переходе в ПМ состояние приводит к уменьшению (по модулю) энергии растворения  $E_{sol}$ , энергии смещения и эффективного парного взаимодействия  $V$  для всех  $3d$  элементов, за исключением Sc и Cr. Поэтому поведение сплавов на основе Fe (предел растворимости, образование тех или иных фаз) должно различаться при температурах ниже и выше точки Кюри  $T_C$ .

Взаимодействия вакансий с растворенными элементами и их зависимость от магнитного состояния, исследованные в данной работе, могут представлять практический интерес как сами по себе, так и в связи с их ролью в диффузионных процессах, а также для качественных оценок энергий сегрегации примесей на других кристаллических дефектах (например, на краевых дислокациях или границах зерен), обладающих избыточным объемом. Как правило, диффузия и сегрегация протекают активно при температурах, при которых магнитное состояние  $\alpha$ -Fe матрицы не полностью ферромагнитно-упорядоченно. В то же время, экспериментальные данные о взаимодействиях вакансий с растворенными элементами, в основном, доступны из экспериментов «по захвату» (de-trapping), которые, как правило, выполняются в диапазоне 90–300 К, то есть в упорядоченном ФМ состоянии. Экспериментально измеренные температурные зависимости коэффициентов самодиффузии и диффузии примеси в ОЦК Fe заметно изменяются около температуры Кюри [186]. Вполне ожидаемо, что магнитное упорядочение в матрице влияет практически на все характеристики связи, включая такие параметры, как энтальпия образования вакансии, энергетические барьеры для различных обменов атом-вакансия и энергии взаимодействия ва-

кансий с растворенными элементами. Все эти эффекты присутствуют вместе в экспериментальных данных диффузии. Представленные результаты расчетов позволяют выделить эффект магнетизма на взаимодействия вакансий и примесей.

Рисунок 3.8 иллюстрирует вклад магнетизма в энергию растворения и энергию эффективных межатомных взаимодействий для первых и вторых ближайших соседей, определенный как разность соответствующих величин в ПМ и ФМ состояниях. Оба вклада изменяются подобным образом (за исключением Mn и Co) в зависимости от положения элемента в Периодической Таблице, наибольшая величина вклада магнетизма наблюдается для Cr и V (см. Рисунок 3.8 а,б,в). Увеличение параметра решетки в DLM состоянии от 2.86 Å, соответствующего низким температурам, до 2.90 Å, соответствующего высоким температурам ( $T \approx 1100$  K), приводит лишь к малому изменению энергии взаимодействия между атомами легирующих элементов (светлые столбики на Рисунке 3.8 б,в).

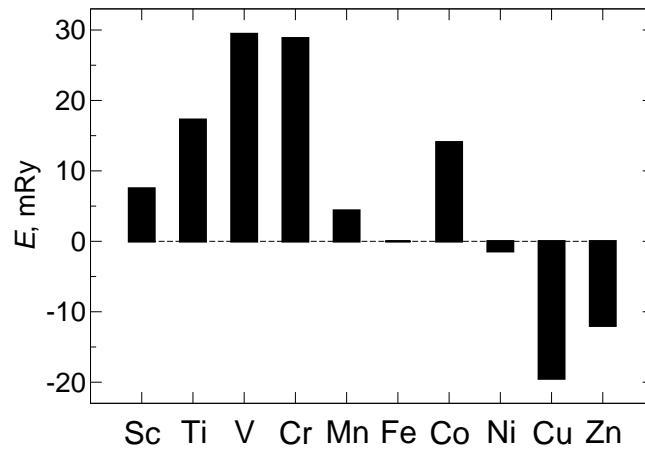
Вклад магнетизма в термодинамический потенциал сплава в рамках статистической теории сплавов обычно представляют в форме Гейзенберговской обменной энергии [18, 49]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} J_{ij}^{\alpha\beta} C_i^\alpha C_j^\beta S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (3.4)$$

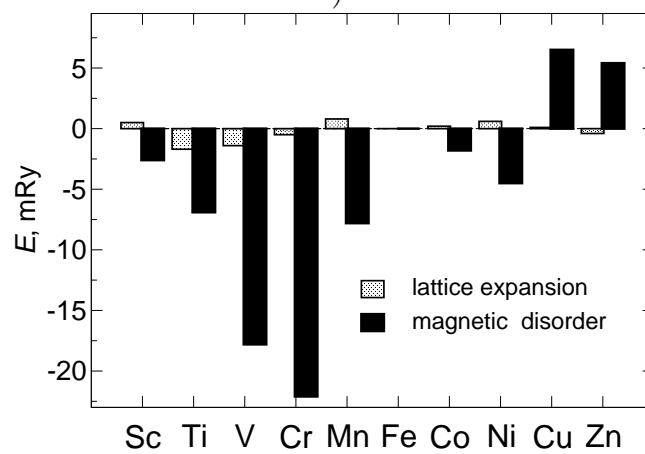
где  $J_{ij}^{\alpha\beta}$  — энергия обменного взаимодействия между моментами  $S_i^\alpha$  и  $S_j^\beta$  на атомах сорта  $\alpha, \beta = \{\text{Fe}, X\}$ , расположенных в узлах  $i, j$ ;  $C_i^\alpha$  — соответствующие числа заполнения. В случае легирующих элементов, на которых отсутствует магнитный момент (Cu, Zn) в приближении среднего поля, учет вклада  $H$  ведет к модификации эффективных парных взаимодействий:

$$V_{ij} = V_{ij}^{PM} - J_{ij}^{\text{FeFe}} \mu^2 (M/M_{max})^2, \quad (3.5)$$

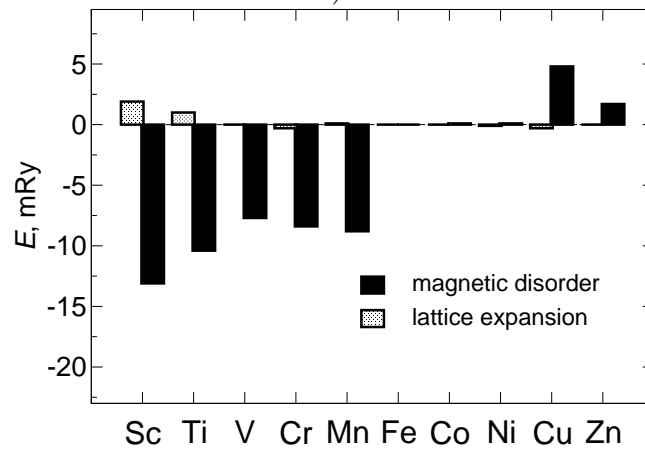
где  $V^{PM}$  — эффективная энергия взаимодействия в ПМ состоянии,  $\mu$  — магнитный момент на атоме Fe,  $M$  — намагниченность при данной тем-



a)



б)



в)

Рис. 3.8. Вклад магнетизма в энергию растворения (а) и энергию взаимодействия на первой (б, черные столбики) и второй координационных сферах (в, черные столбики)  $3d$  элементов в ОЦК железе [16]. Светлые столбики (б,в) показывают вклад в энергию взаимодействия в DLM состоянии вследствие изменения параметра решетки от  $2.86 \text{ \AA}$  до  $2.90 \text{ \AA}$

пературе. При этом предполагается, что легирование не изменяет обменное взаимодействие между атомами Fe и, следовательно, температуру Кюри  $T_C$ . Соотношение (3.5) 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.

Из сравнения результатов, представленных на Рисунках 3.3, 3.5 и 3.8 видно, что магнетизм 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 равновесия фаз при их пересечении с концентрационной зависимостью температуры Кюри. Следует отметить, что такого рода особенности могут быть слабо выражены на реальных фазовых диаграммах, как из-за погрешностей измерения, так и вследствие не учета в нашем рассмотрении эффектов ближнего магнитного порядка, особенно существенных в  $\alpha$ -Fe при температурах  $T \approx T_C$ . Несмотря на это вклад магнетизма приводит к сильному излому линии растворимости при температуре Кюри в системе Fe-Zn [3, 56], а также незначительному в Fe-Cu [3, 56, 157]. 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 легирую-

щих элементов [3]. Так, в частности, вклад магнетизма проявляется в изменениях стабильности упорядоченных фаз в системах Fe-Co [196], Fe-Ni [197], Fe-Cr [198, 199] при переходе к ПМ состоянию.

На Рисунке 3.9 представлены вклады от магнитного беспорядка и расширения решетки во взаимодействия вакансия-примесь на первой координационной сфере. Магнитный вклад рассчитывался как разница взаимодействий вакансия-примесь между DLM и ФМ состояниями для параметра решетки 2.86 Å. Вклад от расширения решетки получен как разность взаимодействий для DLM состояний, рассчитанных на параметрах решетки 2.90 и 2.86 Å. Оба вклада зависят от растворенного элемента.

Рассчитанные взаимодействия вакансий с некоторыми важными растворенными атомами, такими как Al, V, Cr, Mn, Co проявляют качественные изменения в зависимости от магнитного упорядочения в матрице железа. Кроме того, имеется достаточно большая (но только количественная) разница между взаимодействиями вакансия-Cu в ФМ и ПМ состояниях. Как правило, самые сильные изменения происходят на первой координационной сфере, где энергия взаимодействий вакансий с растворенными атомами имеет тенденцию к увеличению (например, переход к менее отрицательным значениям по 0.05–0.15 эВ) в результате магнитного разупорядочения [15]. Рассчитанный вклад во взаимодействия на второй и третьей координационных сферах относительно невелик и не носит систематический характер. Для выяснения влияния магнитного упорядочения на взаимодействия ближайших соседей будем использовать простейшую модель парных взаимодействий, в которой общее изменение энергии при ферромагнитном переходе порядок-беспорядок  $\Delta E_{\text{magn}}$ , равномерно распределяется по всем Fe-Fe связям ближайших соседей:

$$\Delta E_{\text{magn}} = \frac{Z_1 \Delta \epsilon_{\text{Fe-Fe}}}{2} \approx -Z_1 J_1, \quad (3.6)$$



где  $Z_1$  — координационное число,  $\Delta\epsilon_{\text{Fe-Fe}}$  — среднее изменение Fe-Fe энергии связи от магнитного разупорядочения,  $J_1$  — магнитное обменное взаимодействие в модели Гейзенберга в ОЦК-железе для первой координационной сферы. Разумная оценка  $J_1$  может быть получена из расчета обменных взаимодействий в DLM состоянии, где взаимодействия ближайших соседей являются доминирующими [69]. Принимая  $J_1$  из работы [69], получаем разность энергий DLM и ФМ состояний чистого железа около 0.22 эВ, что находится в разумном согласии с рассчитанным значением 0.18 эВ в работе [171]. Когда образуется дефект вакансии-X, начальная конфигурация состоит из  $Z_1$  vac-Fe связей и  $Z_1$  vac-X связей, в то время как окончательная конфигурация состоит из  $(Z_1 - 1)$  vac-Fe связей,  $(Z_1 - 1)$  vac-X связей и одной vac-X связи и дополнительной связи Fe-Fe. Таким образом, в модели парных взаимодействий энергия взаимодействия вакансий с растворенным атомом  $E_{\text{vac-X}}$  может быть выражена в терминах индивидуальных энергий связи  $\epsilon_{\text{A-B}}$  между А и В атомами [15]:

$$E_{\text{vac-X}} = \epsilon_{\text{vac-X}} + \epsilon_{\text{Fe-Fe}} - \epsilon_{\text{vac-Fe}} - \epsilon_{\text{X-Fe}}, \quad (3.7)$$

где  $\epsilon_{\text{Fe-Fe}}$  — энергия связи, которая явно зависит от взаимной ориентации магнитных моментов железа и тем самым должна существенно измениться при магнитном переходе порядок-беспорядок. Остальные энергии связи в формуле (3.7) не зависят от ориентации моментов спина Fe и, следовательно, должны быть нечувствительны к степени магнитного порядка в системе. Таким образом, как ожидается, взаимодействие вакансии-примесь изменится при магнитном разупорядочении примерно также, как и энергия Fe-Fe связи:

$$\Delta E_{\text{vac-X}} \equiv E_{\text{vac-X}}(\text{DLM}) - E_{\text{vac-X}}(\text{FM}) \approx \epsilon_{\text{Fe-Fe}}. \quad (3.8)$$

Теперь  $\Delta E_{\text{magn}}$  может быть получена из уравнения (3.6) как  $2J_1$ , и используя теоретические оценки из работы [171], получаем 0.054 эВ. Несколько

более низкая оценка получается из уравнения (3.6) и эмпирического соотношения  $\Delta E_{\text{magn}} \equiv 1.06k_{\text{B}}T_{\text{C}}$  [6], где  $k_{\text{B}}$  - постоянная Больцмана и  $T_{\text{C}} = 1043$  К температура Кюри железа,  $\epsilon_{\text{Fe-Fe}} = 0.024$  эВ. Разница обусловлена тем, что эмпирическая величина была получена в упрощенной модели Гейзенберга для описания магнетизма в железе [69]. Таким образом, в соответствии с простейшей моделью парных взаимодействий, изменение взаимодействий вакансия-примесь от магнитного разупорядочения матрицы железа не зависит от растворенных элементов (по крайней мере, для немагнитных примесей) и лежит в интервале:  $0.024 \leq \Delta E_{\text{vac-X}} \leq 0.054$  эВ. Знак ожидаемого изменения совпадает с расчетным изменением энергии взаимодействий в большинстве случаев, представленных на Рисунках 3.6 и 3.9, хотя магнитный эффект оказывается гораздо более выраженным, чем предсказано из упрощенной модели Гейзенберга, которая учитывает перенормировку параметров обменного взаимодействия [15]. Это происходит как из-за магнитного состояния, так и из-за влияния их локального окружения, что является наиболее вероятными причинами неточности. На Рисунке 3.7 горизонтальная панель показывает предсказания из данной модели парного взаимодействия.

Аномально большое (более 0.1 эВ) влияние магнитного упорядочения в железной матрице на взаимодействия вакансий с растворенными атомами получены для следующих трех групп растворенных элементов [15]. К первой группе относятся все рассмотренные 3p элементы Al – S, которые образуют прочные химические связи с железом. Вторая группа включает в себя элементы практически не растворимые в ОЦК Fe (Cu и Ag). Третья группа включает в себя элементы, которые образуют большие магнитные моменты в железной матрице (Cr и Mn). Таким образом, аномально сильный магнитный вклад наблюдается для элементов, которые обладают либо сильным химическим, либо магнитным обменным взаимодействием с атомами Fe [15].

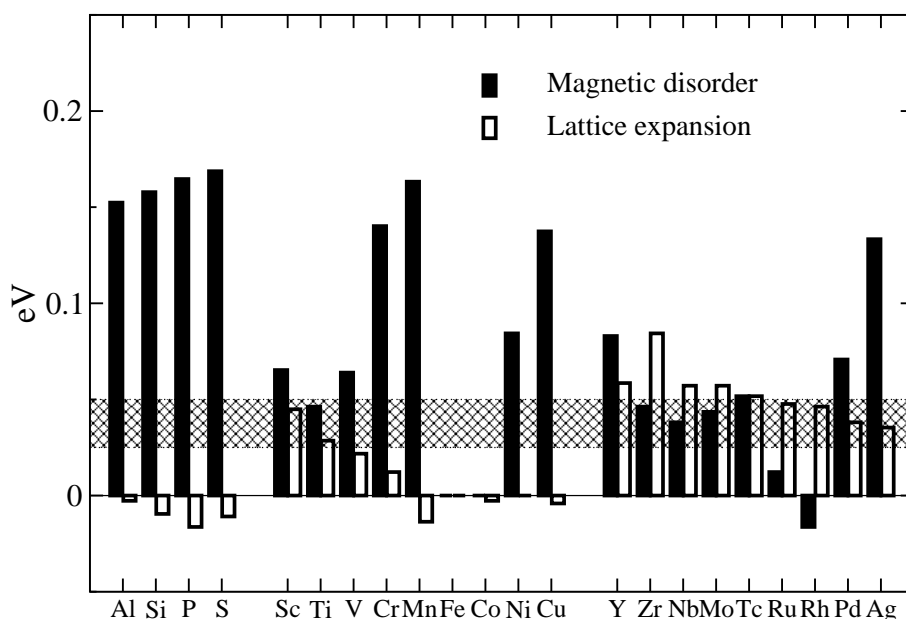


Рис. 3.9. Рассчитанные вклады во взаимодействия на первой координационной сфере от магнитного беспорядка (темные столбики) и расширения решетки (светлые столбики) [15]. Заштрихованная область указывает на предсказание в простой модели парных взаимодействий для магнитного вклада (см. текст)

Рассчитанные магнитные моменты на  $3d$  и  $4d$  примесях в  $\alpha$ -Fe представлены на Рисунке 3.7. Абсолютные значения магнитных моментов, индуцированных на примесях  $4d$  в ФМ состоянии, не превышают  $1 \mu_B$  и намного меньше, чем для  $3d$ -примесей (V - Ni). В ПМ состоянии магнитные моменты на всех примесях, за исключением Mn и Co, исчезают. Рисунок 3.7 показывает, что величины магнитных моментов Mn и Cr чувствительны к магнитному состоянию, а также к расстоянию примеси от вакансии.

Самые большие отклонения между предсказаниями модели парного взаимодействия и результатами расчетов наблюдаются для Co и Rh, для которых взаимодействия вакансия-примесь в ближайшей сфере в ПМ состоянии немного более отрицательны, чем ожидается в модели (3.8). Тем не менее, разница настолько мала, что изменение знака не имеет никакого практического значения. С другой стороны, количественно большие (более 0.1 эВ) изменения взаимодействий вакансия-примесь от магнитного разупорядоче-

ния получены для  $3p$  примесей (Al, Si, P, S), а также для Cr, Mn, Cu, Ag и могут иметь важное практическое значение.

### 3.7. Выводы

Методами квантово-механического моделирования исследованы сплавы ОЦК железа в ферромагнитном и парамагнитном состоянии. Показано, что электронная структура примеси является основным фактором, определяющим растворимость элементов  $3d$  группы. Энергии растворения, смещения и эффективных межатомных взаимодействий закономерно изменяются, следуя положению элемента в Периодической Таблице и зависят от магнитного состояния матрицы. Изменение этих величин в зависимости от магнитного состояния приводит в ряде случаев к нарушению правил Юм-Розери, определяющих растворимость элементов замещения. Полученные результаты выявляют микроскопические механизмы, определяющие растворимость легирующих элементов, их влияние на фазовую стабильность и структурное состояние сталей.

Приведенные в настоящей работе результаты первопринципных расчетов позволяют выявить закономерности растворения  $3d$  элементов и их влияние на стабильность фаз в сплавах на основе ОЦК железа. Показано, что параметры, определяющие термодинамику сплавов Fe-X (энергия растворения, 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. Следует ожидать, что такая особенность должна быть общей для всех благородных металлов. 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 ( $\text{TiFe}_2$ ,  $\text{ScFe}_2$ ).

Показано, что существенным фактором, определяющим характер взаимодействия между легирующими элементами, является магнитное состояние матрицы, что отражается на равновесии фаз и кинетике ранних стадий распада. Установлено, что переход в парамагнитное 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, что приводит к нарушению правил Юм-Розери, определяющих растворимость в бинарных системах.

Взаимодействия между вакансиями и отдельными растворенными элементами в ОЦК Fe были изучены с помощью теоретических расчетов. Взаимодействия были рассчитаны на жесткой решетке и в пределе низкой концентрации примеси. Было рассмотрено влияние магнитного порядка в железной матрице на взаимодействия в двух предельных случаях, соответствующих упорядоченному ферромагнитному состоянию и полностью неупорядоченному парамагнитному состоянию.

Рассчитанные взаимодействия вакансий с растворенными элементами в ферромагнитном  $\alpha$ -Fe согласуются с теоретическими и экспериментальными исследованиями, которые были проведены в упорядоченном ферромагнитном 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). 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. Простое рассмотрение на основе модели Гейзенберга сильно недооценивает влияние магнитного состояния, которое может быть связано с ограничениями модели в применении к железу, а также за счет воздействия локального окружения вблизи примеси. Взаимодействия на первой ближайшей координационной сфере вакансии с любым из растворенных элементов (кроме Co и Rh) менее отрицательные (или даже положительные, как и для V и Cr) в магнитно разупорядоченной железной матрице. Количественно большой эффект (более 0.1 эВ) 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).

Результаты этой главы отражены в публикациях [12, 15, 16].

## Глава 4

# МАГНЕТИЗМА В ФОРМИРОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В Fe-Si И Fe-Al СПЛАВАХ

Ближний атомный порядок, формирующийся в сплавах, важен в демонстрируемых сплавами различных физических и механических свойствах. Особый интерес представляют сплавы на основе систем Fe-Si и Fe-Al, в которых формирование ближнего порядка связано с магнитным превращением. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [13, 14].

### 4.1. Экспериментальное исследование формирования ближнего порядка в Fe-Si и Fe-Al

Сплавы Fe-Si и Fe-Al составляют основу магнитомягких материалов [200] и интенсивно изучались в течение длительного времени [201–204] в связи с их широким практическим применением в электротехнике. Эти сплавы с составом, близким к границе двухфазной области (8–10 вес.% Si в Fe-Si и 18–22 вес.% Al в Fe-Al) представляют особый интерес, поскольку они обладают значительным увеличением магнитной анизотропии при термической обработке в магнитном поле или после механической нагрузки [201, 205, 206]. Существующие экспериментальные факты указывают, что наведенная внешним воздействием магнитная анизотропия обусловлена особым типом ближнего порядка, формирующимся в сплавах при термомеханической или термомагнитной обработке [207, 208].

Однако механизм этого явления по-прежнему остается предметом дискуссий [204, 209]. Таким образом, понимание механизма формирования ближнего порядка, а также развитие ближнего порядка в процессе термической обработки имеет важное значение в контексте исследования магнитной анизотропии сплавов.

Равновесные фазовые диаграммы Fe-Si и Fe-Al [210] похожи и состоят из неупорядоченного твердого раствора, который переходит в  $D0_3$  или B2-фазы с увеличением концентрации легирующих элементов.

Известно, что сплав Fe-Si с содержанием кремния 6–10 ат.‰ может находиться в состоянии с ближним атомным порядком, который с увеличением концентрации сменяется фазами с дальним порядком типа  $D0_3$  (при  $T < 600^\circ\text{C}$ ) или B2 (при  $T > 700^\circ\text{C}$ ) [168]. Так в [211], методом электронной просвечивающей микроскопии показано, что при 8 ат.‰ Si сплав представляет собой неупорядоченный твердый раствор, а в сплаве с 15.5 ат.‰ Si во время отжига при температурах  $550^\circ\text{C}$  и  $650^\circ\text{C}$  формируются области с составом  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , имеющие структуру  $D0_3$ . Области со сверхструктурой B2 появляются после отжига при температуре не менее  $700^\circ\text{C}$ . В отличие от Fe-Si, в системе Fe-Al твердые растворы наблюдаются до достаточно больших концентраций (до 20 ат.‰ Al). B2 область доминирует в фазовой диаграмме Fe-Al, а  $D0_3$  фазовая область является относительно узкой и находится ниже  $< 600^\circ\text{C}$  [212].

В [213] методом дифракции нейтронов показано, что вплоть до  $600^\circ\text{C}$  в сплаве Fe с 6.1 ат.‰ Si реализуется ближний порядок типа  $D0_3$ , а при концентрациях кремния  $C_{\text{Si}} \geq 7.6$  ат.‰ появляются домены упорядоченной  $D0_3$  фазы; порядок B2 не обнаружен ни в одном из образцов при всех исследованных температурах. В то же время, результаты мессбауровской спектроскопии также свидетельствуют об образовании локально упорядоченных  $D0_3$  областей, которые сменяются на области с ближним порядком B2 при увеличении концентрации Si от 7 до 10 ат.‰ [214]. Наблюдаемые особенности диффузного рассеяния указывают, что уже при 5–6 ат.‰ Si [207] в сплаве присутствуют кластеры размером 0.5–0.9 нм, сочетающие в себе химическое упорядочение B2 типа и локальный порядок атомных смещений. Методами ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия) и рентгеновской дифракции установлено [215, 216], что в закаленном от  $T$



= 850°C сплав с концентрацией кремния 5–8 ат.%, присутствуют области с ближним порядком В2 типа. При этом, ближнее расслоение сохраняется и после сильной пластической деформации (сдвиг под давлением) [215].

Тот факт, что смена типа химического порядка происходит при температуре, близкой к точке Кюри  $T_C$ , указывает на существенную роль магнетизма в формировании структурного состояния сплава Fe-Si. Согласно существующим представлениям [18], учет обменного взаимодействия в свободной энергии сплава может привести к дополнительным особенностям на фазовой диаграмме. Однако не ясно, почему при повышенных температурах  $T > T_C$  реализуется состояние, в котором атомы Si находятся в положении вторых соседей — сверхструктура В2, а при  $T < T_C$  реализуется состояние со сверхструктурой D0<sub>3</sub>, и почему ближний порядок типа В2 сохраняется при охлаждении до комнатной температуры.

В Fe-Si и Fe-Al сплавах происходит изменение типа упорядочения при повышении температуры выше точки Кюри,  $T_C$ , от D0<sub>3</sub> к В2; наблюдаемый ближний порядок также следует этой тенденции. В частности, эксперименты по рассеянию нейтронов [213] показывают, что ближний порядок типа D0<sub>3</sub> наблюдается в Fe-Si при  $T < 600^\circ\text{C}$  и концентрации Si выше 6 ат.%. Ближний порядок типа В2 наблюдается в рентгеновском исследовании диффузного рассеяния [215, 216] в Fe-Si сплавах, закаленных от  $T = 850^\circ\text{C}$  с концентрацией кремния 5–8 ат.%. Как уже было заключено в работе [204], высокотемпературные состояния ( $T > T_C$ ) в Fe-Al имеют тенденцию к формированию ближнего порядка типа В2, хотя ближний порядок D0<sub>3</sub> формируется при низких температурах.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что магнитное состояние сплавов играет важную роль в формировании ближнего порядка выше или ниже температуры Кюри [3]. Так в работах [42, 204] было показано, что эффективные взаимодействия, оцененные из экспериментально определенного ближнего порядка, значительно отличаются в ферромагнит-

ной (ФМ) и парамагнитной фазах (ПМ), что также обсуждалось теоретически в [63].

В работах [217, 218] первопринципными методами была исследована фазовая стабильность, электронная и магнитная структура соединений  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ . Показано, что энтальпия образования возможных сверхструктур Fe-Si на основе ОЦК решетки отрицательна и имеет наименьшее значение для B2 FeSi [217]. Такой результат согласуется с тем, что сверхструктура B2 на фазовой диаграмме реализуется в области более высоких температур, чем  $\text{D0}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ). Согласно [218] магнитная энергия играет определяющую роль в относительной предпочтительности B2 и  $\text{D0}_3$  структур, что позволяет объяснить смену типа упорядочения при повышении температуры выше точки Кюри.

Для выяснения фундаментальных механизмов формирования ближнего порядка в сплавах Fe-Si использовались первопринципные расчеты конфигураций атомов Si, моделирующие разбавленные твердые растворы. Расчет решеточных деформаций и магнитного момента в окрестности изолированного атома Si в решетке ФМ ОЦК Fe предпринят в [219, 220] полнопотенциальным зонным методом (FP LAPW) и в рамках псевдопотенциального подхода [209]. Показано, что отдельный атом Si вызывает малые смещения соседних атомов Fe из положений равновесия, так что деформационное взаимодействие Si-Si не может быть ответственным за формирование ближнего порядка. В работе [209] проведен первопринципный расчет энергии парного взаимодействия между атомами Si в матрице ФМ ОЦК Fe. Полученные результаты позволили заключить, что образование изолированных Si-Si пар первых или вторых соседей в ФМ ОЦК Fe маловероятно, поскольку сопровождается значительным проигрышем в энергии. Поэтому механизм формирования ближнего порядка является более сложным, чем это обсуждалось в работах [205, 206], где предполагалось, что появление магнитной анизотропии обусловлено упорядочением Si-Si пар под действием внешней

нагрузки. Результаты [209] получены для ФМ состояния и не могут объяснить изменение ближнего порядка в Fe-Si в зависимости от температуры и, в частности, при переходе через точку Кюри. Чтобы ответить на вопрос о механизме формирования ближнего порядка в Fe-Si необходимо рассчитать эффективные потенциалы Si-Si взаимодействия для различных магнитных состояний матрицы ОЦК Fe, моделирующих как ФМ, так и ПМ состояние.

#### 4.2. Расчет энергий эффективных взаимодействий в Fe-Si и Fe-Al

Химический вклад в эффективное взаимодействие в Fe-Si и Fe-Al сплавов был рассчитан методом обобщенных возмущений с экранированным кулоновским взаимодействием (SGPM) [39, 69] реализованным в KKR-ASA-SRA, который позволяет проводить расчет как для ФМ  $\alpha$ -Fe, так и для ПМ (приближение DLM).

Вклад экранированных кулоновских взаимодействий в рамках одно-узельного приближения учитывался в модели, предложенной в [122, 123] для того, чтобы учесть эффект переноса заряда между компонентами сплава в одно-узельном приближении когерентного потенциала. Параметры экранирования были определены из сопоставления с результатами расчетов методом локально самосогласованных Гриновских функций (LSGF) [109]. Для сплава Fe-Si  $\alpha = 0.63$  и  $\beta = 1.15$  и Fe-Al  $\alpha = 0.60$  и  $\beta = 1.15$ . Более подробно детали расчетов могут быть найдены в [13, 14].

На Рисунке 4.1 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 глобальная намагниченность). Значения  $m$ , равные 1.0, 0.0 и 0.8 соответствуют ФМ, ПМ (в приближении DLM) и частично магнитно разупорядоченному состоянию с величиной полного маг-

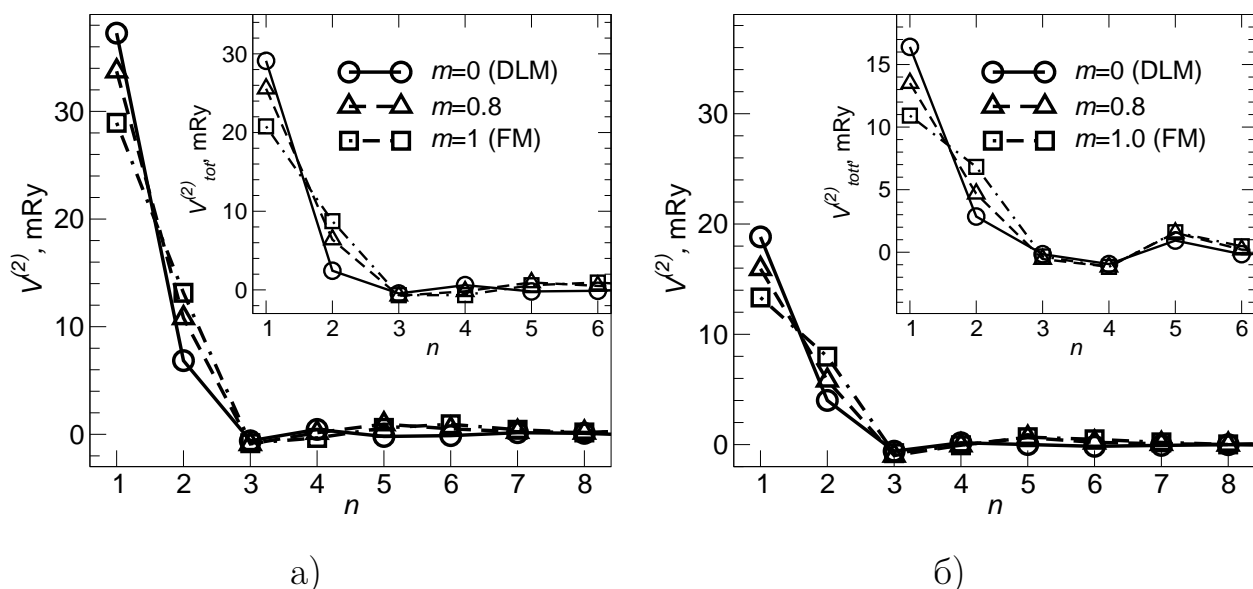


Рис. 4.1. Химический вклад в эффективные парные взаимодействия в сплавах Fe-Si (а) и Fe-Al (б) [13] в зависимости от номера координационной сферы  $n$  для различных магнитных состояний ОЦК Fe:  $m = 0$  в состоянии DLM;  $m = 0.8$  в состоянии PDLM;  $m = 1$  в ФМ состоянии. На вставках приведены энергии эффективных парных взаимодействий с учетом атомных релаксаций [13]

нитного момента, составляющей 0.8 от максимального значения. Как видно из Рисунка 4.1 для всех магнитных состояний взаимодействие является короткодействующим (практически ограничено двумя координационными сферами) и соответствует эффективному отталкиванию между атомами, что предотвращает распад этих сплавов [13]. Такое поведение согласуется с широкими областями растворимости на Fe-Si и Fe-Al фазовых диаграммах.

Хотя характер взаимодействий в Fe-Si и Fe-Al на первых и вторых координационных сферах похож, область твердых растворов в Fe-Al примерно в два раза больше, чем у Fe-Si. Это означает, что взаимодействия для дальних координационных сфер (4-ой, 5-ой и т.д.) играют важную роль в формировании атомного упорядочения в этих сплавах. В частности, за счет эффективного отталкивания между атомами Al на пятой координационной сфере (4.1б) из-за деформационных взаимодействий В2 ближний порядок в Fe-Al будет формироваться при более высоких концентрациях Al. Дополнительно, к сильному отталкиванию на 1-ой, и менее сильному на 2-ой координаци-

онных сферах, присутствие слабого притяжения на 3-ей сфере делает эти взаимодействия характерными для упорядочивающихся сплавов.

Взаимодействия на 1-ой и 2-ой координационных сферах зависят от магнитного состояния сплава, хотя изменения взаимодействий, в основном, носят количественный характер. 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. Эффективные парные взаимодействия для Fe-Si и Fe-Al имеют похожее поведение с изменением магнитного состояния в зависимости от температуры, так что можно ожидать схожего поведения параметров ближнего порядка.

Результаты расчета энергии деформационных взаимодействий атомов легирующего компонента на расстоянии  $R_n$  методом PAW-VASP для ФМ состояния матрицы ОЦК Fe приведены в Таблице 4.1. Видно, что учет релаксации приводит к существенному понижению энергии парного взаимодействия (примерно на 30% для Si и на 10% для Al) для первой и второй координационной сферы. Можно, однако, полагать, что величины деформационных взаимодействий мало чувствительны к изменению магнитного состояния Fe, поскольку структурная релаксация контролируется гибридизацией  $p$ -Si и  $d$ -Fe орбиталей, которая слабо меняет плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, ответственных за магнитное поведение Fe. Это приближение может быть приемлемым, поскольку структурная релаксация в основном контролируется различием атомных размеров компонентов сплава. Поэтому далее для различных магнитных состояний матрицы принимается одно и то же значение энергии деформационного взаимодействия, полученное для ФМ состояния.

Энергии эффективных парных взаимодействий с учетом энергий деформационных взаимодействий показаны на вставке Рисунка 4.1. Видно, что при переходе в ПМ состояние энергия взаимодействия существенно пони-

жается для вторых соседей, возрастает для первых соседей и мало изменяется в остальных случаях. Поэтому, следует ожидать, что формирующийся в сплавах Fe-Si и Fe-Al порядок в расположении атомов в ФМ и ПМ состояниях будет качественно различен [13].

Кроме эффективных парных взаимодействий были рассчитаны 3-х и 4-х частичные взаимодействия. Их энергия составила менее 10% от вклада парных взаимодействий в энергию соответствующих кластеров. Поэтому влиянием многочастичных взаимодействий на образование ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Fe-Si можно пренебречь. В то же время их вклад становится существенным при увеличении содержания Si. Так, вклад 3-х и 4-х частичных взаимодействий в энергию упорядочения для структуры D0<sub>3</sub> составляет около 35%. При этом различие между энергиями упорядочения в ФМ состоянии, полученными из SGPM взаимодействий и путем прямого расчета LSGF методом, не превышало 0.7 mRy для Fe-Si и 0.4 mRy для Fe-Al, что свидетельствует о надежности рассчитанных эффективных кластерных взаимодействий.

Таблица 4.1

Энергия деформационного взаимодействия Si-Si [14] и Al-Al [13] для различных координационных сфер (КС) в ферромагнитном ОЦК Fe, mRy

| КС | Si    | Al    |
|----|-------|-------|
| 1  | -8.16 | -2.42 |
| 2  | -4.41 | -1.15 |
| 3  | +0.15 | 0.44  |
| 4  | -0.33 | -1.11 |
| 5  | 0     | 0.93  |

### 4.3. Моделирование формирования ближнего порядка

Исследование формирования ближнего порядка в Fe-Si и Fe-Al разбавленных твердых растворах в зависимости от температуры и концентрации проводилось прямым моделированием сплава методом Метрополис Монте-Карло (ММС) [23] с рассчитанными из «первых принципов» кластерными взаимодействиями, что позволяет получить атомные конфигурации и параметры ближнего порядка в Fe-Si и Fe-Al сплавах при конечных температурах. Энергия сплава определялась в кластерном приближении с учетом вклада парных, трех- и четырех-частичных эффективных межатомных взаимодействий, рассчитанных в разделе 4.2.. В моделировании были использованы рассчитанные эффективные взаимодействия, соответствующие различным температурам  $0^\circ\text{C}$  ( $m = 1.0$ ),  $300^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ( $m = 0.8$ ),  $900^\circ\text{C}$  ( $m = 0$ ). При этом принимались во внимание конфигурации атомов легирующего элемента, расположенных не далее 11-ой координационной сферы друг от друга. Моделирование проводилось для кристаллита размером  $20 \times 20 \times 20$  (x2) (всего 16000 атомов) с периодическими граничными условиями.

Моделирование сплава проводилось для температур в интервале  $T = 0 \div 900^\circ\text{C}$  с использованием эффективных кластерных взаимодействий, соответствующих магнитному состоянию матрицы  $\alpha$ -Fe при данной температуре в интервале концентраций  $4 \div 12$  ат.‰ для Fe-Si и  $6 \div 20$  ат.‰ для Fe-Al сплавов. Для каждого полученного в результате моделирования распределения атомов вычислялись параметры ближнего порядка Уоррена-Каули [131].

Особенностью В2 структуры является расположение атомов растворенного элемента в положениях 2, 3, 5, 6, 8, 9-х соседей, в отличие от  $D0_3$  структуры, в которой атомы растворенного элемента расположены в положениях 3, 6, 9-х соседей [13]. Изменения в заполнении определенных координационных сфер в зависимости от температуры ясно видны из Рисунка 4.2, где показаны рассчитанные параметры ближнего порядка  $\alpha_n$ . Было обнаружено,

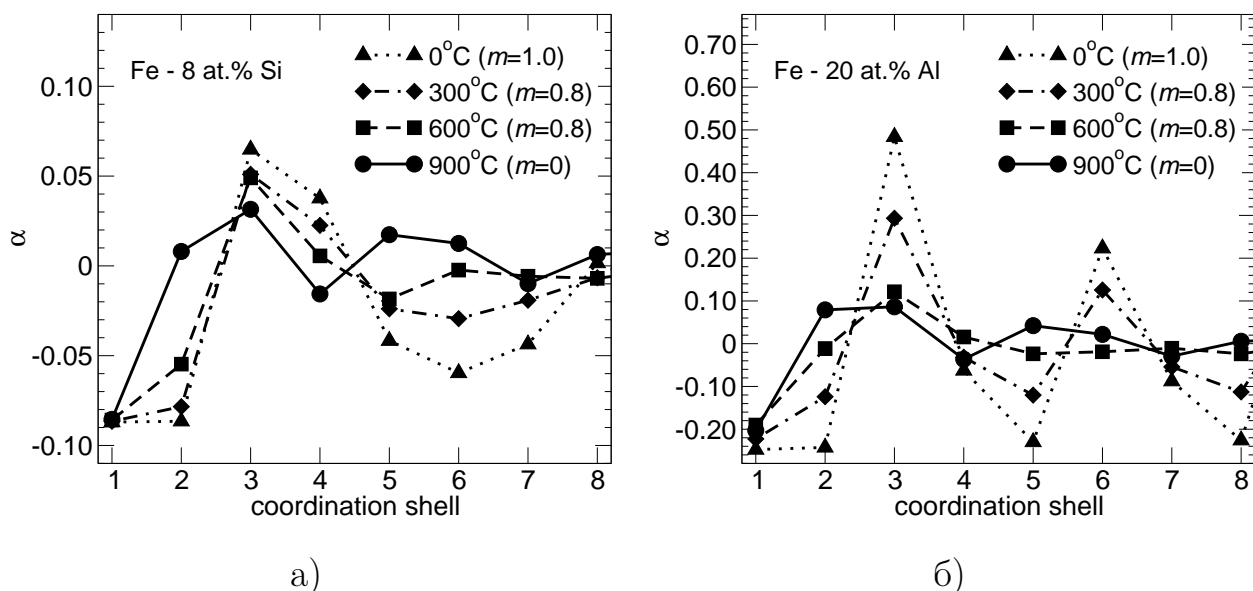


Рис. 4.2. Параметры ближнего порядка Уорена-Каули для различных температур, соответствующих определенной намагниченности  $m$  [13]

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 для температур  $T > T_C$  резко отличается, параметры ближнего порядка характерны для структуры B2. Полученные результаты находятся в согласии для Fe-Si с [215, 216] и для Fe-Al с [204].

Согласно полученным результатам в ПМ состоянии неупорядоченные твердые растворы стабильны при концентрациях менее 6 ат.% Si и 12 ат.% Al для соответствующих сплавов [13]. 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 ( $T < T_C$ ). Эти указанные диапазоны составов соответствуют твердым растворам на фазовых диаграммах этих систем [210].

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. С увеличением концентрации атомов растворенного вещества, закономерность в расположении атомов также увеличивается. Было принято, что дальний порядок образуется, когда Уоррен-Каули параметры ближнего порядка на далеких координационных сферах (9 и 12) соответствуют данной структуре. Было обнаружено формирование дальнего порядка B2 (при  $T > T_C$ ) и D0<sub>3</sub> (при  $T < T_C$ ) в диапазонах концентраций 12÷16% Si в Fe-Si и 22÷25% Al в Fe-Al сплавах [13]. Эти результаты находятся в согласии с данными из фазовых диаграмм этих сплавов [210].

Для Fe-Si полученная в результате Монте-Карло моделирования вероятность появления Si-Si соседей на расстоянии  $R_n$  представлена на Рисунке 4.3 для температур ниже (а) и выше (б) точки Кюри  $T_C$ . Видно, что при  $T < T_C$  атомы Si избегают находиться в позициях первых и вторых соседей, а наиболее предпочтительными являются конфигурации третьих и четвертых соседей, для которых энергия взаимодействия минимальна (Рисунок 4.1а). С ростом  $n$  величина стремится к значению средней концентрации  $c_{Si}$  в сплаве. Вероятность появления третьих и четвертых Si-Si соседей оказалась значительной даже при малом содержании Si и растет с увеличением концентрации. Так, при 4 ат.‰ Si относительное превышение над средней концентрацией  $c_{Si}$  составляет 25%, а при 10 ат.‰ Si — около 50% (Рисунок 4.3). Формирующийся в ФМ состоянии ближний порядок с преобладанием третьих Si-Si соседей характерен для сверхструктуры D0<sub>3</sub>. Кроме того, существенную долю составляют конфигурации, в которых атомы Si находятся друг относительно друга в положении 4-х соседей [14]. Увеличение доли пар атомов Si-Si, являющихся четвертыми соседями друг друга, действительно наблюдается в Fe – 8 ат.‰ Si после отжига при  $T = 450^\circ\text{C}$  [221].

Для температур  $T > T_C$  картина кардинально меняется (Рисунок 4.3б). При  $c_{Si} < 6$  ат.‰ распределение атомов Si близко к случайному ( $P_n^{SiSi} \approx c_{Si}$  при  $n > 1$ ), а при увеличении содержания Si предпочтительными становятся

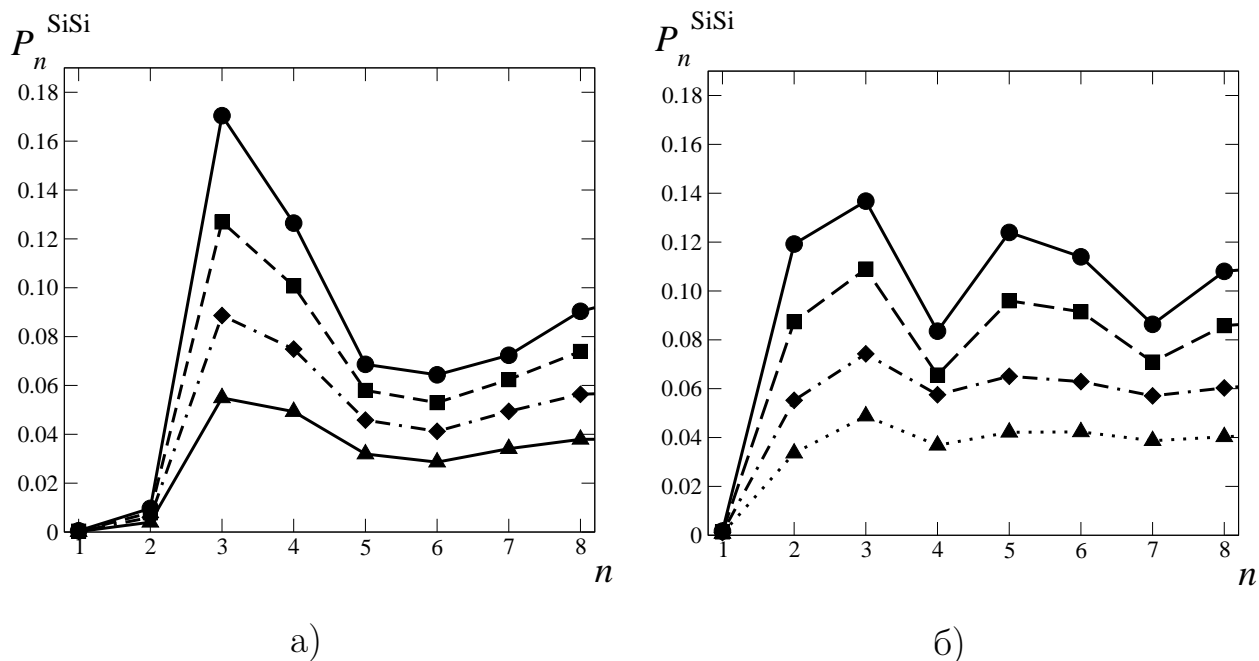


Рис. 4.3. Корреляционная функция в зависимости от номера координационной сферы  $n$  при температурах 300°C (а) и 900°C (б) для концентраций 4%, 6%, 8%, 10% Si [14]

конфигурации, в которых атомы Si находятся в положениях 2-х, 3-х и 5-х соседей. При этом относительное превышение над средней концентрацией  $c_{rm, Si}$  невелико (около 30%, при 10 ат.% Si). Формирующийся при  $T > T_C$  ближний порядок отвечает сверхструктуре B2, для которой характерно расположение атомов Si в положении 2, 3, 5, 6, 8, 9-х и т.д. соседей.

Таким образом, результаты Монте-Карло моделирования с рассчитанными взаимодействиями показывают, что ближний порядок в сплаве Fe-Si качественно изменяется с ростом температуры (Рисунок 4.4). Основной причиной этого является зависимость эффективной энергии взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК Fe. В результате ближний порядок  $D0_3$  типа, отвечающий ФМ состоянию, сменяется на ближний порядок B2 типа при повышении температуры и переходе в ПМ состояние [14].

Для появления пар вторых соседей и реализации ближнего порядка типа B2 при  $T > T_C$  требуется достаточно большая концентрация Si, при которой большинство позиций, соответствующих более далеким Si-Si соседствам, заполнены. Согласно результатам расчетов ближний порядок типа

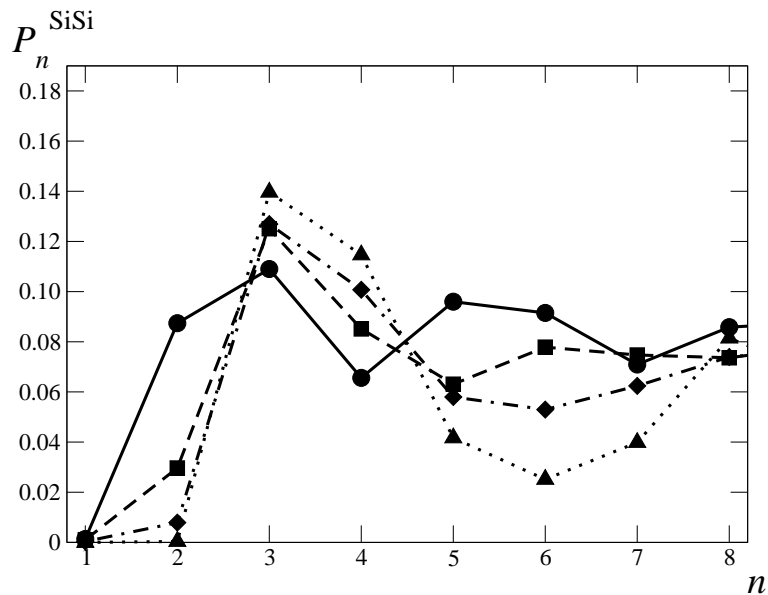


Рис. 4.4. Вероятность нахождения атома Si в  $n$ -ой координационной сфере от данного атома Si в сплаве Fe - 8 ат.% Si для различных температур: 0°C; 300°C; 600°C; 900°C [14]

B2 формируется в интервале концентраций 8–10 ат.% Si. При повышении содержания Si до значений  $15 < c_{\text{Si}} < 30$  ат.% ближний порядок переходит в дальний, соответствующий сверхструктурам B2 (при  $T > T_C$ ) или D0<sub>3</sub> (при  $T < T_C$ ). В этом случае величина близка к единице для значений  $n$ , отвечающих заполнению атомами Si координационных сфер для соответствующих сверхструктур. Рассчитанные профили диффузного рассеяния в Fe-Si из параметров ближнего порядка правильно воспроизводят основные черты экспериментально наблюдаемого диффузного рассеяния [14].

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, при этом основной причиной этого является зависимость эффективных взаимодействий от магнитного состояния матрицы ОЦК Fe. Данные выводы подтверждаются экспериментами по исследованию ближнего порядка методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии [14],

где получено, что в сплаве  $\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_{0.08}$ , закаленном от  $850^\circ\text{C}$ , области  $\text{D0}_3$  появляются и сосуществуют с кластерами  $\text{B2}$ , при этом отжиг при  $450^\circ\text{C}$  увеличивает относительный объем областей  $\text{D0}_3$  и долю пар атомов  $\text{Si-Si}$ , являющихся четвертыми соседями друг друга [221]. Согласно экспериментам в [14] увеличение температуры отжига приводит к уменьшению доли областей  $\text{D0}_3$  фазы вплоть до их полного исчезновения при температурах, превышающих температуру Кюри.

Полученные результаты позволяют понять, почему на равновесной диаграмме [168] фаза  $\text{D0}_3$  сменяется на  $\text{B2}$  при повышении температуры выше точки Кюри. Для объяснения наблюдаемого при  $T < T_C$  ближнего порядка типа  $\text{B2}$  следует предположить, что атомные кластеры, включающие вторые  $\text{Si-Si}$  соседи, формируются при высоких температурах и сохраняются при быстром охлаждении. Изменение ближнего порядка в сплавах с 5–8 ат. %  $\text{Si}$  после отжига при  $450^\circ\text{C}$  [14] указывает, что разрушение таких конфигураций при охлаждении не происходит спонтанно, а развивается в процессе выдержки. Возможные причины устойчивости конфигураций, содержащих пары вторых  $\text{Si-Si}$  соседей, рассматриваются в следующем разделе.

#### **4.4. Механизм стабилизации ближнего порядка в $\text{Fe-Si}$ при закалке**

Изменение ближнего порядка  $\text{B2}$  на  $\text{D0}_3$ , которое наблюдается при отжиге закаленных образцов, требует перестройки  $\text{Si-Si}$  пар вторых соседей в положение третьих соседей. Согласно полученным результатам, такой процесс сопровождается понижением энергии. Однако он не может произойти спонтанно, поскольку включает диффузионное перемещение атомов, осуществляемое с участием вакансий [14]. Поэтому для выяснения кинетики преобразования ближнего порядка  $\text{B2}$  в  $\text{D0}_3$  необходимо знать энергию связи  $(2\text{Si}+\text{Vac})$  комплексов, состоящих из двух атомов  $\text{Si}$  и вакансии и име-

ющих конфигурации, отвечающие возможным путям перестройки вторых Si-Si соседей в трети. Энергия связи вакансии с парой атомов Si в  $2\text{Si}+\text{Vac}$  комплексе,  $E_{2\text{Si}+\text{Vac}}$ , определялась как разность:

$$\Delta E_{2\text{Si}+\text{Vac}} = E(\text{Si} + \text{Vac}) - E(2\text{Si}; \text{Vac}), \quad (4.1)$$

где  $E_{2\text{Si}+\text{Vac}}$  — энергия кристаллита, содержащего комплекс из двух атомов Si и вакансии,  $E(2\text{Si}; \text{Vac})$  — энергия кристаллита, содержащего два атома Si в положении вторых соседей и вакансию на расстоянии, максимально удаленном от атомов Si.

Расчеты энергий были проведены LSGF методом для ФМ состояния ОЦК железа. Расчет функции Грина производился с максимальной величиной орбитального квантового числа  $l_{max}=3$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено в равномерном разбиении  $25 \times 25 \times 25$  сетки  $\mathbf{k}$ -точек. Для используемой в расчетах  $6 \times 6 \times 6(x2)$  (432 атома) суперячейки максимальное расстояние между вакансией и атомами Si составляло  $\sim 5a$  ( $a$  — параметр решетки ОЦК Fe), так что вакансию и Si-Si пару в этом положении можно считать независимыми. Конфигурации пары атомов кремния и вакансии, возникающие в процессе перестройки ближнего порядка B2 в  $\text{D0}_3$ , показаны на Рисунке 4.5, а соответствующие энергии  $E_{2\text{Si}+\text{Vac}}$  приведены в Таблице 4.2. Полученные значения  $\Delta E_{2\text{Si}+\text{Vac}}$  не учитывают вклада атомной релаксации, которая может быть значительной вблизи вакансии. Тем не менее, поскольку атомные радиусы Si и Fe весьма близки, и искажения решетки вблизи атома Si малы, можно ожидать, что химический вклад в Si-Vac взаимодействие является доминирующим. Поэтому соотношение между рассчитанными величинами дает правильную оценку изменения энергии при перестройке  $2\text{Si}+\text{Vac}$  комплекса.

Расчеты показали, что образование  $2\text{Si}+\text{Vac}$  комплекса, состоящего из атомов Si в положении вторых соседей и вакансии в первой координационной сфере каждого из атомов Si (формула (4.1)), сопровождается значи-

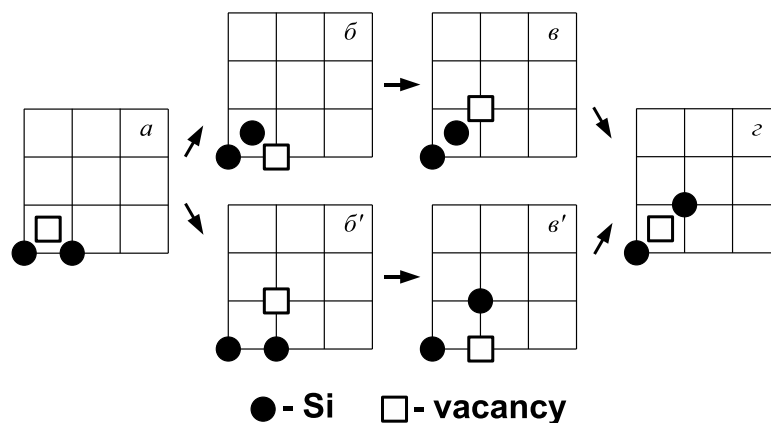


Рис. 4.5. Конфигурации атомов Si и вакансии, иллюстрирующие механизм перестройки ближнего порядка  $B2 \rightarrow D0_3$ . Показана проекция на плоскость  $\{100\}$ , где черными кружками обозначены атомы Si, светлым квадратом — вакансия, атомы Fe располагаются в остальных узлах сетки. Вариант а-б-в-г включает образование первых Si-Si соседей в качестве промежуточного шага, вариант а-б'-в'-г — перемещение вакансии из положения первых соседей в соседнюю свободную позицию [14]

тельным выигрышем в энергии (Таблица 4.2). Поэтому такая конфигурация рассматривалась в качестве начальной для перестройки ближнего порядка из  $B2$  в  $D0_3$ . Верхний ряд на Рисунке 4.5 соответствует процессу перестройки, включающему образование Si-Si пар первых соседей на промежуточном шаге, а нижний ряд — преобразованию путем перемещения вакансии из положения первых соседей в соседнюю свободную позицию [14].

Как видно из Таблицы 4.2, для обоих вариантов образование промежуточной конфигурации (б, в или б', в') приводит к повышению энергии. В результате, для перестройки  $(2Si+Vac)$  комплекса требуется преодоление значительного конфигурационного барьера; его величина составляет 35 и 27 mRy (или 0.48 и 0.37 эВ) для первого и второго варианта, соответственно. Таким образом, пары атомов Si в положении вторых соседей, формирующихся в ПМ состоянии, будут сохраняться и при охлаждении в область температур  $T < T_C$ , поскольку их диффузионная перестройка включает

Таблица 4.2

Координаты атомов и энергии связи комплекса  $2\text{Si}+\text{Vac}$  [14]

|    | $\text{Si}_1$ | $\text{Si}_2$ | $\text{Vac}$  | $\Delta E_{2\text{Si}+\text{Vac}}$ , mRy |
|----|---------------|---------------|---------------|--|
| а  | [0 0 0]       | [1 0 0]       | [1/2 1/2 1/2] | -32.0                                    |
| б  | [0 0 0]       | [1/2 1/2 1/2] | [1 0 0]       | -8.4                                     |
| в  | [0 0 0]       | [1/2 1/2 1/2] | [1 1 0]       | 3.6                                      |
| г  | [0 0 0]       | [1 1 0]       | [1/2 1/2 1/2] | -44.7                                    |
| б' | [0 0 0]       | [1 0 0]       | [1 1 0]       | -4.9                                     |
| в' | [0 0 0]       | [1 1 0]       | [1 0 0]       | -27.1                                    |

скачок вакансии, сопровождающийся значительным увеличением энергии. В результате, энергия миграции вакансии увеличивается примерно на 50% по сравнению с чистым ОЦК железом [14]. Поэтому перестройка ближнего порядка из  $B2$  в  $D0_3$  не происходит спонтанно, а требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига при  $T < T_C$  [14].

Образующиеся в ПМ состоянии, характерные для ближнего порядка типа  $B2$  пары вторых соседей атомов  $\text{Si}$  сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем, что подтверждается экспериментами по диффузионному рассеиванию в сплаве  $\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_{0.08}$  [14]. Однако эти пары появляются не в процессе отжига при  $T < T_C$ , а наследуются при охлаждении из ПМ состояния. Таким образом, это позволяет объяснить результаты эксперимента по измерению интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и его изменения в процессе отжига для образцов сплава  $\text{Fe-Si}$  с 5–8 ат.%  $\text{Si}$  [215, 216].

#### 4.5. Выводы

Формирование ближнего порядка в  $\text{Fe-Si}$  и  $\text{Fe-Al}$  твердых растворах исследовано на основе расчетов «из первых принципов». Показано, что эф-

эффективные взаимодействия зависят от глобального магнитного состояния матрицы. Полученные результаты показывают ключевую роль магнитного состояния матрицы в формировании атомного ближнего порядка в этих сплавах. Атомный ближний порядок B2 формируется предпочтительно в парамагнитном состоянии ( $T > T_C$ ), а атомный ближний порядок D0<sub>3</sub> соответствует равновесному состоянию сплавов в ферромагнитном состоянии ( $T < T_C$ ). Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в сплавах Fe-Si и Fe-Al; ближний порядок типа B2 формируется в ПМ состоянии и фиксируется при охлаждении, в то время как в ферромагнитном состоянии равновесным является ближний порядок типа D0<sub>3</sub>. Важной особенностью, обнаруженной в данной работе, оказалось существенное изменение эффективных Si-Si и Al-Al взаимодействий при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние. При этом происходит понижение энергий парных взаимодействий между атомами примесей, так что предпочтительным становится формирование ближнего порядка типа B2. Для Fe-Si образующиеся в парамагнитном состоянии, характерные для ближнего порядка типа B2 пары вторых соседей атомов Si сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем.

Результаты этой главы отражены в публикациях [13, 14].



## Глава 5

### РАСПАД В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Fe-Cu

Зависимость от температуры растворимости Cu в  $\alpha$ -Fe и начальные стадии преципитации Cu исследованы в рамках комплексного подхода — первопринципные расчеты эффективных взаимодействий и статистическое моделирование. Показано, что ослабление тенденции распада твердого раствора при повышении температуры, особенно вблизи магнитного фазового перехода, связано с сильной зависимостью химических взаимодействий от полной намагниченности. В то же время, показано, что вклад вибрационной свободной энергии, полученный в квазигармоническом приближении, относительно невелик вблизи температуры Кюри. Результаты Монте-Карло моделирования Cu растворимости и кластеризации находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что Ni располагается внутри и на границе частицы и присутствие Ni способствует выпадению меди при более высоких температурах, содействуя распаду в системе Fe-Cu, Mn взаимодействует с Cu значительно слабее чем Ni и располагается на межфазной границе, образуя рыхлую оболочку вокруг выделения. Данная глава написана на основе результатов, опубликованных в [10, 11, 17].

#### 5.1. Влияние нановыделений Cu на прочностные свойства сталей

Легирование является одним из основных методов упрочнения низкоуглеродистых сталей [138]. Традиционно используемые схемы легирования ниобием, ванадием и титаном обеспечивают высокий предел текучести стали за счет упрочнения дисперсными выделениями и измельчения зерна. В то же время вязкость разрушения остается недостаточной, чтобы обеспечить требования, выдвигаемые при строительстве современных трубопроводов или эксплуатации стальных изделий при низких температурах. Хотя

медь уже давно используется в качестве легирующей добавки, в основном, для улучшения коррозионной стойкости стали, но недавно была предложена сталь, в которой легирование Nb и V было заменено добавкой Cu [222]. Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы вызывают дисперсионное упрочнение стали, обеспечивают высокую пластичность и вязкость разрушения. В то же время избыток меди может привести к охрупчиванию, которое значительно ускоряется при облучении. Выделение меди в конструкционных сталях реакторов высокого давления является основной причиной охрупчивания [176, 223, 224]. В то время как упрочняющий эффект преципитатов меди известен уже давно [225], механизм этого явления, а также факторы, контролирующие образование наноразмерных выделений меди остаются предметом дискуссий (см., например [226]).

Растворимость меди в матрице  $\alpha$ -Fe невелика и варьируется от 0.4% при 973 К до 1.8% при 1126 К [157]. При более низких температурах медь практически нерастворима в железе. В работе [227] отмечалось изменение растворимости при переходе через температуру Кюри (в Fe  $T_C = 1043$  К).

Кинетика распада пересыщенных твердых растворов на основе Fe-Cu исследовалась экспериментально во многих работах – как при отжиге [228–238], так и при облучении [239–251]. Установлено, что формирование выделений Cu в матрице  $\alpha$ -Fe происходит в несколько стадий [228, 229, 252]. Сначала образуются нано-выделения с ОЦК решеткой [233, 244, 245], затем, с увеличением размера, наблюдается их перестройка в плотноупакованную фазу с решеткой R9 (C19 или  $\alpha$ -Sm структурный тип — двойникованная по каждой 9-ой плоскости ГЦК решетка) [253] и, наконец, при дальнейшем увеличении времени выдержки (отжига или облучения) образуются выделения ГЦК Cu.

Несмотря на интенсивные исследования в течение последнего времени [232–237, 254, 255], состав наноразмерных выделений в сплавах на основе

Fe-Cu до сих пор обсуждается (см. [226]). Согласно ряду исследований методом томографии 3D атомного зонда [233, 244, 245, 255] нанометровые выделения меди с ОЦК решеткой содержат около 50 ат.% Cu. В то же время эксперименты по рассеянию нейтронов [226], и исследования томографии 3D атомного зонда [235, 255]) показали, что выделения могут содержать гораздо меньше Fe.

Экспериментальное исследование свойств сплавов Fe-Cu затруднено чрезвычайно низким пределом растворимости Cu в  $\alpha$ -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.

Подходы различного масштаба были использованы для изучения кинетики распада в Fe-Cu системы. Метод фазовых полей был использован в работах [256, 257] для моделирования эволюции микроструктуры, в том числе роста выделений в Fe-Cu сплавах, однако этот подход использует большое количество феноменологических параметров [258]. Более надежные результаты были получены в рамках стохастической статистической теории [259, 260], которая использует эффективные взаимодействия, полученные путем подгонки из экспериментальных данных, такие как энергия когезии и энергия смешения. Исследования методом Монте-Карло (МК) моделирования с использованием взаимодействий, не учитывающих магнитное состояние, [170, 183, 261–265] позволяют получить качественно правильное описание кинетики выделений, хотя и не предоставляют полного физического объяснения экспериментальных результатов по составу выделений [233, 244, 245, 255].

Ярко выраженный эффект ОЦК Cu выделений на механические свойства  $\alpha$ -Fe стимулирует интерес исследователей к изучению распада, структурного состояния, термодинамических и упругих свойств твердого раство-

ра Fe-Cu. Особый интерес вызывают факторы, определяющие движущие силы зарождения выделений, их зависимость от состава, механизм взаимодействия дислокаций с частицами ОЦК Cu [266].

С целью первопринципной параметризации свободной энергии в кластерном приближении в [169] 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 [169] расчеты ограничивались рассмотрением больших концентраций  $c_{Cu} > 20\%$ , в то время как для описания ранних стадий распада необходимо знать параметры взаимодействия в Fe-Cu разбавленном твердом растворе.

В рамках теории функционала электронной плотности энергии парных взаимодействий между атомами Cu в ферромагнитной (ФМ) матрице ОЦК Fe были определены в [152, 170, 181, 183]. Было обнаружено, что Cu-Cu взаимодействия являются сильными и короткодействующими и соответствуют притяжению между атомами Cu. Эти взаимодействия приводят к заниженному значению растворимости Cu в ОЦК Fe при высоких температурах [183], а полученные несоответствия между теорией и экспериментом при высоких температурах в парамагнитном (ПМ) состоянии объяснялись неучтенным энтропийным вкладом. Как показано в [267] разногласие между теорией и экспериментом при высоких температурах может быть уменьшено учетом вибрационного вклада в свободную энергию.

Тем не менее, такая интерпретация не может рассматриваться как решение проблемы, поскольку теоретические модели в [267] игнорируют изменение магнитного состояния в системе Fe-Cu при повышении температуры. В самом деле, есть четкие доказательства воздействия магнитного

перехода порядок-беспорядок на растворимость Cu в  $\alpha$ -Fe: растворимость сильно отклоняется от зависимости Аррениуса вблизи температуры Кюри [55, 56, 157, 227]. Такое поведение вряд ли может быть объяснено только вибрационным вкладом; наблюдаемое изменение энергии растворения Cu в ОЦК Fe также подразумевает, что энергия растворения должна зависеть от магнитного состояния (или степени магнитного порядка) и изменяется вблизи точки Кюри  $T_C$ . Взаимозависимость атомного и магнитного упорядочения наблюдалась в сплавах на основе Fe, например для дальнего порядка в Fe-Al [42] и ближнего упорядочения в Fe-Cr [268, 269].

Эффект влияния магнетизма на термодинамические свойства сплавов был предметом особого внимания, начиная с классической работы К. Зенера [4], чьи идеи получили дальнейшее развитие на феноменологическом уровне в работах [6, 49, 53, 55, 56, 59, 158, 160]. Таким образом, последовательное *ab initio* описание Fe-Cu твердых растворов требует тщательного анализа всех степеней свободы, включая магнитную, энергия которой имеет тот же порядок, что и изменение химической энергии в фазовом превращении [10, 199].

Для того, чтобы выяснить влияние магнетизма на распад Fe-Cu сплавов, использован комбинированный подход, который включает расчеты взаимодействий «из первых принципов» для ФМ и ПМ состояний и Монте-Карло моделирование.

## **5.2. Энергия растворения Cu в ОЦК железе: магнитный и вибрационный вклады**

Поскольку Fe-Cu сплавы не образуют упорядоченных соединений, основной термодинамической величиной, характеризующей растворимость Cu, а также стабильность твердого раствора по отношению к распаду, является энтальпия образования (или энергия смешения) неупорядоченного сплава.

Энергия смешения определяется как разница между полной энергией неупорядоченного сплава,  $E_{\text{Fe}_{1-c}\text{Cu}_c}$ , и взвешенной суммой полных энергий чистых компонентов,  $E_{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{Cu}}$ , которые рассчитываются в той же ОЦК структуре:

$$E_{mix}(c) = E_{\text{Fe}_{1-c}\text{Cu}_c} - (1 - c)E_{\text{Fe}} - cE_{\text{Cu}}. \quad (5.1)$$

В верхней части Рисунка 5.1 показаны энергии смешения для Fe-Cu сплавов, рассчитанные как в ПМ, так и ФМ состоянии в ЕМТО-СРА в GGA приближении. Результаты для ФМ состояния находятся в хорошем согласии с PAW-VASP расчетами с использованием 128 атомной суперячейки (4x4x4(2)) [10] (Рисунок 5.1) и с результатами [169]. Энергии смешения положительна при всех концентрациях Cu. Кривая  $E_{mix}(c)$  имеет асимметричную форму в ФМ состоянии, в состоянии DLM данная зависимость близка к параболической.

В модели среднего поля (для регулярных растворов) параметр взаимодействия  $W_{mix}$  может быть определен как:

$$W_{mix} = E_{mix}/(c(1 - c)), \quad (5.2)$$

который показан в нижней части Рисунка 5.1. Хотя величина  $W_{mix}$  почти постоянна в DLM состоянии для всех концентраций, в ФМ состоянии эта величина немонотонна и достигает максимума при  $c = 0$ . Концентрационное поведение  $W_{mix}$  показывает, что эффективные взаимодействия (парные, в также многочастичные) в ФМ Fe-Cu сплавах должны рассматриваться в зависимости от концентрации. Действительно, в отсутствие концентрационной зависимости  $W_{mix}$  может быть выражен как  $W_{mix} = 1/2 \sum_p Z_p V_p$ , где  $Z_p$  — координационное число,  $V_p$  — эффективное парное взаимодействие на  $p$ -ой координационной сфере. Как следует из результатов, представленных на Рисунке 5.1, параметр взаимодействия  $W_{mix}$  меняется от  $-52$  mRy в ФМ состоянии до  $-33$  mRy в DLM состоянии (разница энергий структур ГЦК и ОЦК Cu из PAW-VASP расчетов составляет около 2.6 mRy) [10].

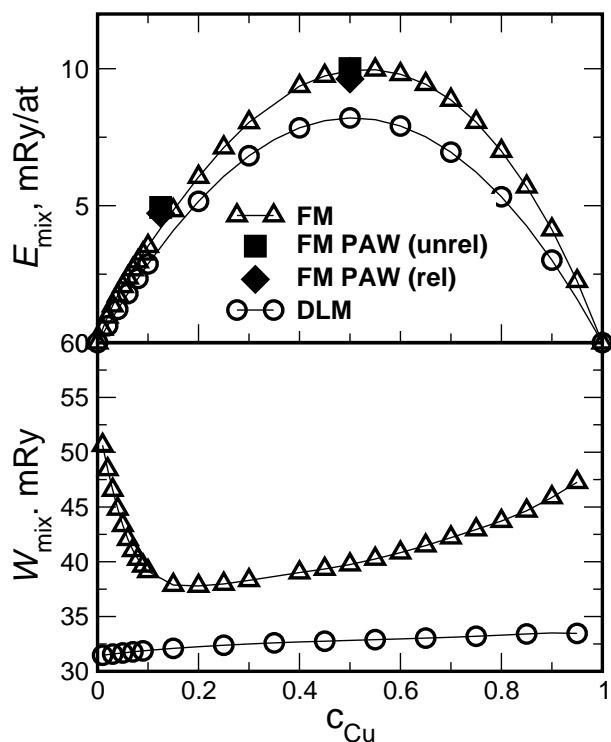


Рис. 5.1. Энергия смешения для неупорядоченных ОЦК Fe-Cu сплавов,  $E_{mix}$ , и потенциал смешения  $W_{mix} = E_{mix}/(c(1 - c))$  в зависимости от концентрации меди. Результаты получены методом EMTO-CPA для двух магнитных состояний (ФМ и ПМ) и PAW-VASP методом с учетом релаксаций атомных позиций [10]

PAW-VASP метод был использован для моделирования  $Fe_{0.875}Cu_{0.125}$ ,  $Fe_{0.50}Cu_{0.50}$  неупорядоченных сплавов, которые моделировались в 125-атомной суперячейке ( $4 \times 4 \times 4(2)$ ). Детали расчетов могут найдены в [10]. Чтобы избежать систематических ошибок, полные энергии чистых элементов и сплавов были рассчитаны с использованием тех же суперячеек и параметров расчетов.

Энергия растворения, полученная в PAW-VASP расчетах в 128-атомной суперячейке без релаксации атомных позиций, составляет 47.9 mRy для параметра решетки при комнатной температуре, при этом энергия релаксации составляет  $-1.7$  mRy [10]. Расчеты LSGF методом без релаксации атомных позиций дают 48.2 mRy, что хорошо согласуется с PAW-VASP и EMTO-CPA результатами (см. Рисунок 5.1). Также полученные результаты находятся в согласии с другими расчетами «из первых принципов», которые находят-

ся в диапазоне от 32.3 до 58.1 mRy [16, 152, 181, 183, 267]. Такой большой разброс возникает, вероятно, из-за чувствительности результатов к размеру суперячейки и к деталям вычислений.

Отметим, что энергия растворения, определенная в ПМ состоянии методом LSGF (без учета релаксаций атомных позиций и колебаний решетки), сильно зависит от постоянной решетки. Полученная величина на экспериментальном параметре решетки при 1050 К составляет 28.8 mRy, что существенно ниже 33 mRy — энергии растворения в DLM состоянии при параметре решетки, соответствующему комнатой температуре.

Таким образом, при повышении температуры к температуре Кюри, происходит уменьшение энергии растворимости, в основном, за счет изменения глобального магнитного состояния. Такая зависимость должна вызывать своеобразное поведение основных термодинамических и кинетических свойств сплава. Это также означает, что теоретическое моделирование требует использования зависимости эффективных взаимодействий от температуры через изменение магнитного состояния железа.

Далее проведено исследование вибрационного вклада в энергию растворения,  $\Delta F_{\text{sol}}^{\text{vib}}$ , который согласно [267] отвечает за существенное увеличение растворимости меди в ОЦК Fe при температурах, близких к магнитному фазовому переходу.

Для этого рассчитывалась вибрационная свободная энергия чистого ОЦК Fe, ГЦК Cu и разбавленных ОЦК Fe-Cu сплавов. Для того, чтобы минимизировать систематические погрешности вычислений, все расчеты сделаны для 64 атомной суперячейки на основе примитивной ячейки либо ОЦК структуры (случаи чистого Fe и Fe-Cu сплавов), либо ГЦК структуры (случай чистой Cu).

Силовые константы были рассчитаны с использованием теории возмущений функционала плотности (density functional perturbation theory) [270–272], реализованной в VASP [97]. Расчеты вибрационных свойств были



проведены с использованием PHONOPY [273]. Фононная плотность состояний и вибрационная свободная энергия  $\Delta F^{vib}$  вычислялась с использованием  $6 \times 6 \times 6$  сетки Монкорста-Пака  $\mathbf{q}$ -точек.

Очевидно, что вибрационный вклад зависит от температуры и может быть существенным при высоких температурах. Простейшим способом учета вибрационного вклада является использование гармонического приближения, когда вибрационная свободная энергия определяется для фиксированного параметра решетки. Более точное рассмотрение можно сделать с помощью квазигармонического приближения, когда вибрационная свободная энергия определяется как функция температуры, при нескольких различных постоянных решетки.

Вообще говоря, при расчете вибрационного вклада необходимо учитывать изменения магнитного состояния с температурой [78,79]. К сожалению, расчеты динамики решетки для сплавов в ПМ состоянии слишком громоздки в настоящее время, поэтому было использовано только квазигармоническое приближение для учета вибрационного вклада решетки в ФМ состоянии. В целях дальнейшего упрощения были использованы экспериментальные данные для постоянных решетки  $\alpha$ -Fe и Cu при различных температурах [274]. Расчеты на теоретических параметрах решетки, полученные в классической модели Дебая–Грюнаизена, дают количественно очень похожий результат, так что картина влияния магнетизма на выделения меди остается той же.

Результаты представлены на Рисунке 5.2, где показан вклад от колебаний решетки в энергию решетки, рассчитанный в зависимости от температуры для различных постоянных решетки. Как видно из Рисунка 5.2, полученные результаты для параметра решетки при комнатной температуре Fe находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в [267] на теоретическом параметре решетки ОЦК Fe при 0 К. Таким образом, если параметр решетки фиксирован, получается весьма существенный отрица-

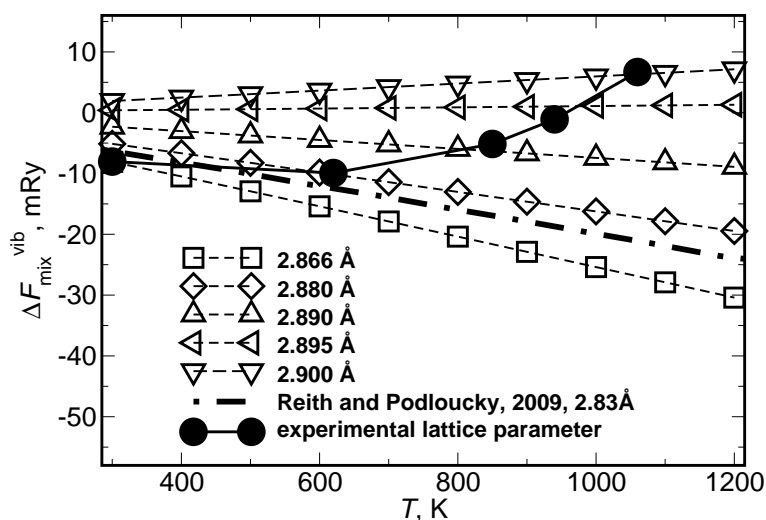


Рис. 5.2. Температурная зависимость вибрационной свободной энергии смешивания для одного Cu атома в 64 атомной суперячейке [10]. Сплошные толстые линии соответствуют  $\Delta F_{mix}^{vib}$  для экспериментального параметра решетки для данной температуры. Штрих-пунктирная линия показывает результат из работы [267]

тельный вибрационный вклад в энергию растворения вблизи температуры Кюри.

В то же время, если принять во внимание тепловое расширение решетки, то результат для вибрационного вклада в энергию растворения резко изменяется. Вместо линейного уменьшения вибрационного вклада в энергию растворения наблюдается нелинейная зависимость и при температурах, близких к магнитному переходу, вклад становится не существенным. Очевидно, что окончательный вывод о вибрационном вкладе в энергию растворения можно сделать только тогда, когда соответствующие тепловые магнитные возбуждения должным образом будут учтены в расчетах свободной вибрационной энергии.

Кроме того, был оценен вибрационный вклад в эффективные взаимодействия между парой Cu атомов. Наибольший вибрационный вклад следует ожидать для 1-ой координационной сферы, и он может быть получен как разница свободной вибрационной энергии 64-атомных суперячеек, в которых атомы меди находятся в первой координационной сфере и на

максимальном удалении друг от друга в пределах выбранной суперячейки. Определенный таким образом вибрационный вклад составляет менее 1 mRy для параметров решетки, соответствующих температуре в интервале 950–1050 К, что значительно меньше эффективных химических взаимодействий, представленных в разделе 5.3. Следовательно, вибрационным вкладом пренебрегли в последующих расчетах.

### 5.3. Расчет энергий межатомных взаимодействий в Fe-Cu сплавах для различных магнитных состояний

Помимо основного химического вклада во взаимодействия, который определяется на жесткой неискаженной решетке, существует вклад, зависящий от локальных релаксаций решетки, так называемые деформационный вклад [10]. PAW метод, реализованный в VASP [95, 97], использовался для расчета деформационного вклада в эффективные парные взаимодействия. Деформационные взаимодействия  $V_n^{SI}$  были получены как разность релаксации энергии вокруг пары атомов меди, разделенных расстоянием  $n$ -ой координационной сферы и для одного атома Cu в суперячейке Fe [80]. Для этой цели была использована 128 атомная суперячейка, созданная из  $4 \times 4 \times 4$  кубической ОЦК ячейки, содержащей 2 атома. Расчеты полной энергии были сделаны в GGA с кинетической энергией обрезания 350 эВ и использованием единой сетки  $4 \times 4 \times 4$   $\mathbf{k}$ -точек. Расчеты деформационного взаимодействия были проведены в ФМ состоянии, тем самым предполагая, что деформационные взаимодействия в ФМ и ПМ состояниях одинаковы. Это является разумным приближением, так как деформационные взаимодействия возникают, в основном, из-за несоответствия размеров компонентов сплава, лишь незначительно зависящих от магнитного состояния [10].

Поскольку различие атомных радиусов Fe и Cu атомов мало, следует ожидать, что эти взаимодействия будут также небольшими. Действитель-

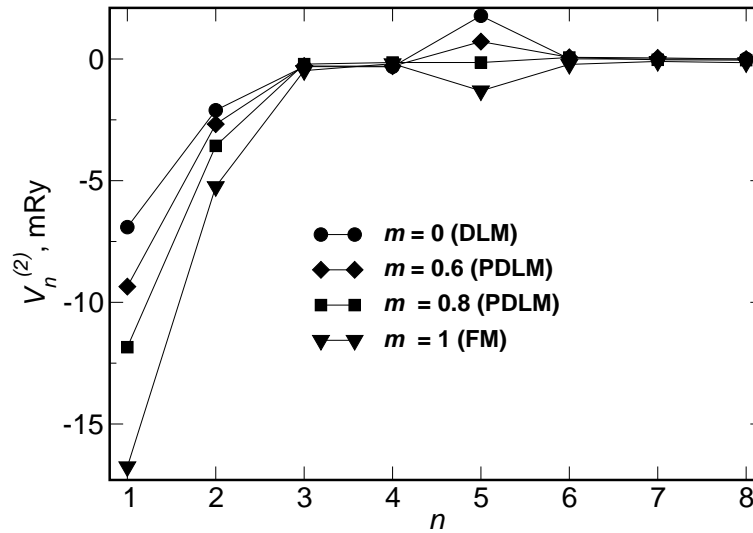


Рис. 5.3. Полные эффективные парные взаимодействия в ОЦК  $\text{Fe}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$  для различных значений намагниченности [10] в зависимости от номера координационной сферы  $n$ . Отрицательная энергия взаимодействия соответствует притяжению двух атомов Cu

но, деформационные взаимодействия  $V_n^{SI}$ , полученные на первых пяти координационных сферах ОЦК решетки в пределе разбавленных растворов Cu в Fe, составляют  $-0.96$ ,  $-0.70$ ,  $0.03$ ,  $0.07$ ,  $0.50$  mRy соответственно. В общем, они также зависят от объема, концентрации и температуры. Тем не менее, предполагается, что такая зависимость является незначительной. И общие взаимодействия определяются суммой химических взаимодействий из SGPM метода и деформационного вклада.

Общие эффективные парные взаимодействия, включающие химические и деформационные взаимодействия для сплава  $\text{Fe}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$ , показаны на Рисунке 5.3 для четырех различных намагниченностей. Магнитное состояние сильно влияет на взаимодействия на 1-ой координационной сфере: происходит снижение величины примерно на 10 mRy в ФМ состоянии по сравнению с таковой в DLM состоянии [10]. Отметим, что вклад обменных взаимодействий  $J_1^{\text{Fe}^\uparrow\text{Fe}^\downarrow}$  составляет лишь около половины от общего эффекта (см. Рисунок 3 в [10]), другая половина обусловлена перенормировкой  $V_1^{\text{Fe}^\uparrow\text{Cu}}$  с изменением намагниченности. Таким образом, глобальное магнитное со-

стояние непосредственно влияет на химические взаимодействия в сплавах Fe-Cu [10, 11].

Взаимодействия, представленные на Рисунке 5.3, были рассчитаны для экспериментального параметра решетки при комнатной температуре. Хотя зависимость эффективных взаимодействий от объема является слабой, эффективные взаимодействия сильно зависят от состава сплава в ФМ состоянии. На Рисунке 5.4 показана зависимость наиболее сильных взаимодействий на ближайших соседях от намагниченности и соответственно от температуры для трех различных составов сплавов: 1, 12.5 и 25 ат.% Cu.

Фактически такая концентрационная зависимость определяется локальными изменениями в электронной и магнитной структуре сплава, вызванной растворением Cu в Fe [10, 171]. Тем не менее SGPM-CRA результаты дают средние величины локально-зависимых взаимодействий. Однако, если данная система описывается в обычной модели Изинга с фиксированными эффективными взаимодействиями с последующим статистическим моделированием, то возникает проблема выбора значений эффективных взаимодействий из представленного набора концентрационно- и конфигурационно-зависимых эффективных взаимодействий для каждой координационной сферы. На данный момент не существует определенного подхода к этой проблеме [10]. Хотя можно найти очень простые аргументы в пользу выбора эффективных взаимодействий с более высокими концентрациями меди. Когда возникает формирование медного кластера, Cu атомы начинают окружаться другими атомами Cu в ближайшей координационной сфере, тем самым увеличивая локальную концентрацию Cu. Таким образом, взаимодействия ближайших соседей изменяются, если два атома меди становятся ближайшими соседями, то есть когда каждый из атомов Cu имеет по крайней мере один атом Cu в ближайшем окружении.

Далее проведем сравнение SGPM результатов с результатами расчетов взаимодействий между ближайшими соседними атомами Cu в разбавленных

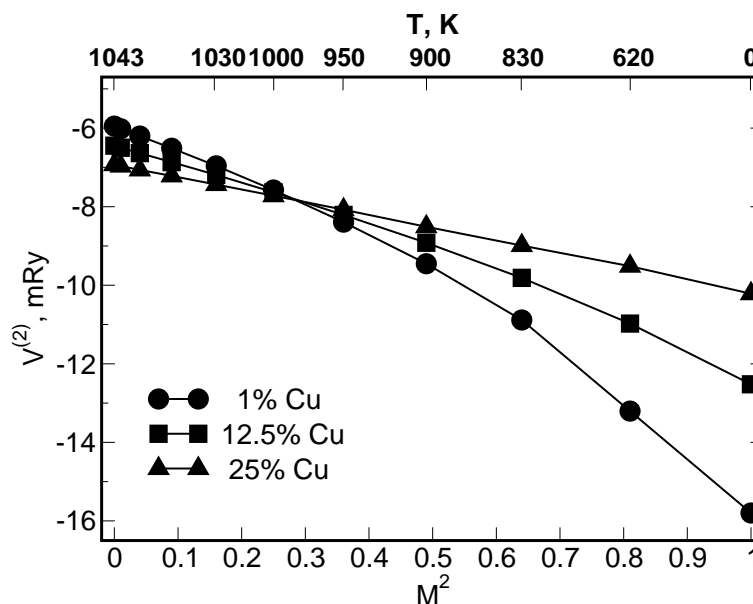


Рис. 5.4. Зависимость эффективных химических парных взаимодействий на ближайших соседях  $V_1^{(2)}$  от квадрата намагниченности  $M^2$  для сплавов различного состава [10]. Температурная шкала, которая совпадает со значением намагниченности Fe, показана сверху

сплавах Cu в Fe, определяемых как разность между полными энергиями суперячейки, содержащей пару атомов меди, помещаемых в качестве ближайших соседей, и суперячейки с атомами меди на максимально возможном расстоянии в пределах выбранной суперячейки. Полученные таким образом парные взаимодействия равны эффективным парным взаимодействиям, если многочастичные взаимодействия малы [39]. Эти взаимодействия были определены в нескольких предыдущих работах из расчетов энергий суперячеек с использованием различных первопринципных расчетов; результаты находятся в достаточно широком интервале от  $-10.3$  до  $-18.4$  mRy [16, 152, 170, 181] в зависимости от деталей расчета (тип релаксации, объем, размер суперячейки).

Результат для химического взаимодействия на ближайшей сфере, т.е. без деформационного вклада, полученный PAW-VASP методом с использованием 128-атомной суперячейки, составляет  $-14.1$  mRy. Соответствующие LSGF расчеты с той же ячейкой дают  $-12.4$  mRy, что согласуется с

Таблица 5.1

Полные парные взаимодействия  $V_n^{(2)-\text{tot}}$  (включающие химические и деформационные взаимодействия) в Fe - 12.5 ат.% Cu сплава для различных величин намагниченности. Отрицательные взаимодействия обозначают притяжение между Cu атомами. Взаимодействия в mRy

| $n$ | $m = 1$ | $m = 0.8$ | $m = 0.6$ | $m = 0.4$ | $m = 0$ |
|-----|---------|-----------|-----------|-----------|---------|
| 1   | -13.5   | -10.8     | -9.2      | -8.2      | -7.4    |
| 2   | -3.6    | -3.1      | -2.6      | -2.4      | -2.3    |
| 3   | -0.0    | -0.22     | -0.3      | -0.3      | -0.3    |
| 4   | 0.3     | -0.1      | -0.2      | -0.3      | -0.3    |
| 5   | 0.1     | 0.6       | 1.0       | 1.4       | 1.7     |
| 6   | -0.1    | 0         | 0         | 0         | 0       |
| 7   | -0.2    | 0         | 0         | 0         | 0       |

SGPM расчетами, полученными в рамках той же вычислительной схемы. Этот результат находится в хорошем согласии с SGPM-LSGF [10] взаимодействиями для  $\text{Fe}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}$  неупорядоченного сплава. Это означает, что разумный выбор для статистического моделирования термодинамики распада представляет собой набор взаимодействий, определяемый для более высокой концентрации Cu [10]. Самое начало распада твердого раствора, вероятно, лучше всего описывают эффективные взаимодействия, соответствующие концентрации 12.5 ат.% Cu, представленные в Таблице 5.1.

С использованием метода SGPM были рассчитаны 3-х частичные ( $V^{(3)}$ ), 4-х частичные ( $V^{(4)}$ ) эффективные взаимодействия в ОЦК  $\text{Fe}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}$  сплаве. Самые сильные 3-х частичные взаимодействия для атомной цепочки из ближайших соседей вдоль плотно упакованных направлений [111]: -2.4 mRy в ФМ состоянии и 0.5 mRy в состоянии DLM [10]. Самые сильные 4-х частичные взаимодействия для ромба из ближайших соседей в плоскостях (110): -4.1 mRy в ФМ состоянии и -0.2 mRy в DLM состоянии [10]. Хотя эти взаимодействия достаточно сильны в ФМ состоянии, они становятся

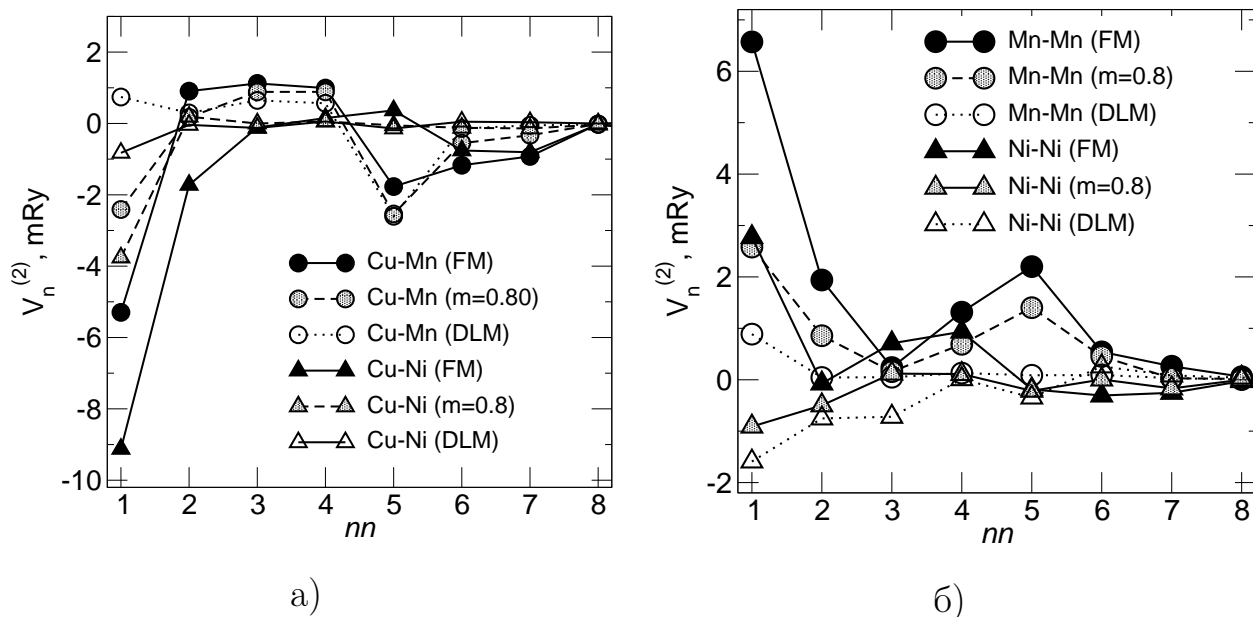


Рис. 5.5. Химические парные взаимодействия Cu-Ni, Cu-Mn (а) и Ni-Ni, Mn-Mn (б) в зависимости от номера координационной сферы  $n$  для различных магнитных состояний ОЦК Fe:  $m = 0$ ,  $m = 0.8$ ,  $m = 1$  [17]. Знак минус во взаимодействиях означает притяжение между атомами, плюс — отталкивание

значительно меньше в PDLM и DLM состояниях. Следовательно, они были по большей части не учтены в нашем Монте-Карло моделировании.

Рассчитанные химические взаимодействия в системах Fe-Cu-Ni, Fe-Cu-Mn представлены на Рисунке 5.5. Знак минус во взаимодействиях означает притяжение между атомами, плюс — отталкивание. Величина 3-х и 4-х частичных взаимодействий не превышает 15% от энергии парных взаимодействий, поэтому следует ожидать небольшую роль многочастичных взаимодействий, особенно на начальных стадиях распада разбавленных сплавов Fe-Cu-X. Деформационными взаимодействиями для данного вида взаимодействий пренебрегали из-за близости атомных радиусов Ni и Mn атомному радиусу Fe, а также из-за малости локальных релаксаций вокруг атомов Ni и Mn [16, 151].

Cu-Cu взаимодействия слабо зависят от присутствия Mn и Ni. Так, в ФМ состоянии наличие 1% Mn приводит к ослаблению взаимодействий на 1-ой координационной сфере, которое не превышает 0.5 mRy, а для 1% Ni



— не превышает 0.3 mRy. В парамагнитном состоянии различие для обоих элементов не превышает 0.1 mRy [17]. На более дальних координационных сферах различия еще менее заметны.

Большой вклад в энергию сплава вносят взаимодействия Ni-Cu и Mn-Cu, представленные на Рисунке 5.5, из которого видно, что они зависят от магнитного состояния матрицы и немонотонно изменяются с расстоянием между примесями. Видно, что 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 расстояниях со 2-ой по 4-ую координационную сферы, в то время как для Cu-Ni на всех координационных сферах сохраняется притяжение. Из сравнения энергий эффективных парных Cu-X взаимодействий можно заключить, что состав выделений в сплавах Ni-Cu и Mn-Cu будет различен; их обогащение Ni является энергетически более предпочтительным, чем Mn [17]. При переходе к парамагнитному состоянию притяжение на 1-ой координационной сфере уменьшается, причем для Cu-Mn наблюдается переход от притяжения к небольшому отталкиванию.

На Рисунке 5.5 представлены Mn-Mn и Ni-Ni взаимодействия для разных координационных сфер в зависимости от магнитного состояния матрицы. В ФМ состоянии атомы примеси испытывают отталкивание, которое наиболее значительно для пары Mn-Mn. Магнитное разупорядочение сопровождается понижением энергии взаимодействия и в случае Ni-Ni величина  $V^{(2)}$  меняет знак при переходе к парамагнитному состоянию

В работах [170, 181] в рамках DFT подхода были рассчитаны парные энергии взаимодействия для ФМ состояния Fe, которые использовались для MC моделирования кинетики распада сплавов на основе Fe-Cu. Полученные в настоящей работе значения  $V^{(2)}$  для ФМ состояния согласуются с найденными ранее в [170, 181]. Однако в технологически важном диапазоне

температур 500 – 700°C ОЦК Fe не является вполне магнитоупорядоченным ( $m < 1$ ) и, как следует из результатов наших расчетов, потенциалы взаимодействия между примесями будут существенно иными.

#### 5.4. Монте-Карло моделирование первоначальных стадий выделений меди в Fe-Cu сплавах

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 обмена случайно выбранных Fe и Cu атомов [23] для сплавов в диапазоне концентраций от 1 до 10 ат.%. При этом использовались эффективные взаимодействия, зависящие от температуры через намагниченность. Этот алгоритм обеспечивает быстрый способ достижения равновесного распределения атомов в моделировании и прямой путь моделирования преципитации на атомном уровне без каких-либо искусственных процедур, разделяющих режимы зарождения, роста и укрупнения выделений, а также без каких-либо предположений о форме или композиции выделений и степени неравновесности.

Энергии сплава определяются следующим конфигурационным гамильтонианом:

$$H_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_p V_p^{(2)} \sum_{i,j \subset p} \delta c_i \delta c_j + \frac{1}{3} \sum_t V_t^{(3)} \sum_{i,j,k \subset t} \delta c_i \delta c_j \delta c_k + \frac{1}{4} \sum_q V_q^{(4)} \sum_{i,j,k,l \subset q} \delta c_i \delta c_j \delta c_k \delta c_l, \quad (5.3)$$

где  $V_p^{(2)}$ ,  $V_t^{(3)}$ ,  $V_q^{(4)}$  — парные, двух-, трех- частичные взаимодействия для соответствующих кластеров  $p$ ,  $t$  и  $q$ ;  $\delta c_i$  — концентрационные флуктуации на узлах  $i$ ;  $\delta c_i = p_i - c$ , где  $p_i$  — числа заполнения узла  $i$ , берется 1 или 0 (если узел  $i$  занят Fe или Cu соответственно).

Ячейка для моделирования, содержащая около  $10^6$  атомов, была использована для того, чтобы свести к минимуму влияние энергий межфазной

границы на расчет предела растворимости [10]. Моделирование началось от случайного распределения атомов, генерируемого при высоких температурах, затем температура снижалась маленькими шагами. Для каждой температуры система была вначале приведена в равновесие за 3000 МК шагов/атом. После этого средние значения общей энергии, теплоемкость, а также корреляционные функции были получены путем усреднения по дополнительным 6000 МК шагов/атом.

Как было отмечено в разделе 5.3. многочастичные взаимодействия являются относительно небольшими. В частности, обнаружено, что включение многочастичных взаимодействий приводит только к небольшим сдвигам около 10 К от температуры фазового превращения. Поэтому, чтобы ускорить МК моделирование были использованы только парные эффективные взаимодействия до 7-ой координационной сферы включительно. Намагниченность для конкретной температуры выбрана согласно аналитическому выражению [275], связывающему температуру с намагниченностью для ОЦК Fe.

Температура фазового перехода (выделения Cu) определялась по изменению параметров ближнего порядка Уоррена-Коули  $\alpha$  [131] в 1-ой координационной сфере и теплоемкости  $C_V$ , полученных с использованием статистических данных, собранных в ходе МК моделирования при изменении температуры (охлаждение). На Рисунке 5.6 показаны результаты моделирования МК для сплава, содержащего 1 ат.% Cu. Формы кривых  $\alpha(T)$  и  $C_V(T)$  характерны для фазовых переходов первого рода. Ширина переходной области очевидно уменьшается с концентрацией меди. Температура, при которой происходит резкое увеличение  $\alpha(T)$ , была определена как критическая температура выделения Cu  $T_0(c)$  для данной концентрации  $c$ ; по оценкам, погрешность этой процедуры составляет около 10 К.

Полученные таким образом температуры выделения меди изображены на Рисунке 5.7 в координатах Аррениуса  $\ln(c)$  versus обратной температу-

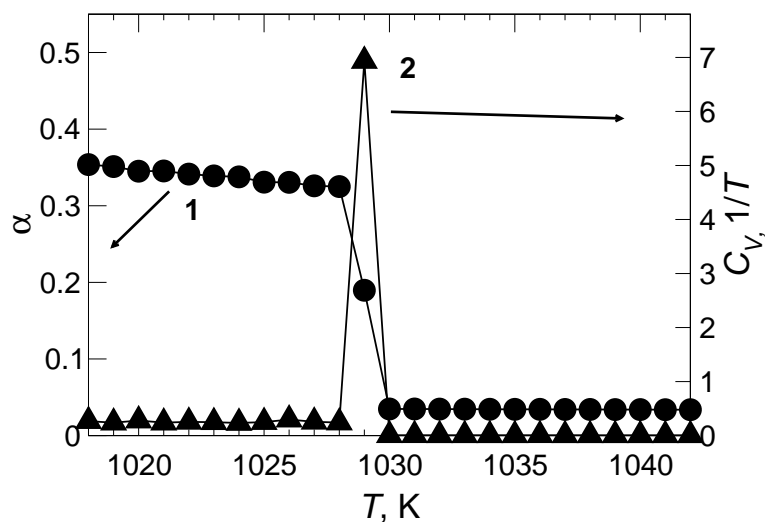


Рис. 5.6. Уоррена-Каули параметры ближнего порядка  $\alpha$  для 1-ой координационной сферы (кривая 1) и конфигурационный вклад в теплоемкость  $C_V$  (кривая 2), полученные в МК моделировании для Fe - 1 ат.‰ Cu сплава [10]

ры  $1/T$  для двух наборов эффективных взаимодействий соответственно 1 ат.‰ и 12.5 ат.‰ Cu, которые сравнены с экспериментальными данными. Как видно из Рисунка 5.7 оба набора теоретических результатов находятся в качественном согласии с экспериментом. Однако моделирование с эффективными взаимодействиями для сплава 12.5 ат.‰ Cu лучше согласуется с экспериментом и предсказывает более высокую растворимость для  $T < T_C$  и более низкую растворимость для  $T > T_C$  по сравнению с результатами, полученными с взаимодействиями для состава Fe-1 ат.‰ Cu [10].

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 (см. Рисунок 5.3). Таким образом, изменение наклона линии растворимости на графике Аррениуса на Рисунке 5.7 с температурой около  $T_C$  происходит за счет зависимости взаимодействий от глобальной намагниченности.

На Рисунке 5.7 показана растворимость, оцененная в одноузельном приближении среднего поля [10] (см. формулу (1.1) ), где были использованы рассчитанные энергии растворения, 46.2 mRy в ФМ состоянии и 28.8

mRu в ПМ состоянии (см. раздел 5.3.). Для промежуточных магнитных состояний использовалось приближение, что энергия растворения изменяется пропорционально квадрату намагниченности. Как видно из Рисунка 5.7, если магнитно-зависимые энергии растворения использовать для расчета растворимости, то результаты для всех температур находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и с результатами МК моделирования с эффективными взаимодействиями для сплава 12.5 ат.% Cu. Однако, если использовать энергию растворения для ФМ состояния ( $T = 0$ ), то результаты оценки растворимости в приближении среднего поля отличаются от результатов МК моделирования при конечных температурах, так как эффективные взаимодействия зависят от намагниченности. Таким образом, ясно, что существенное увеличение растворимости Cu в Fe в ФМ состоянии при приближении к температуре Кюри имеет магнитное происхождение: притяжение между Cu атомами становится значительно слабее, чем в ФМ состоянии [10].

Результаты МК моделирования слегка отличаются от экспериментальных данных [157] выше температуры Кюри (см. Рисунок 5.7). Это отличие показывает, что глобальные намагниченности — не единственный параметр, который контролирует термодинамику ОЦК сплавов на основе Fe вблизи магнитного перехода. ПМ состояние, описанное в приближении DLM, предполагает совершенно случайное распределение магнитных моментов, то есть отсутствуют корреляции. В то же время магнитный ближний порядок, который, как предполагают, достаточно сильный в ОЦК Fe, выше  $T_C$  [52] должен способствовать смещению эффективных взаимодействий в ПМ состоянии в сторону ФМ эффективных взаимодействий. И при учете магнитного ближнего порядка можно ожидать получения более сглаженной температурной зависимости растворимости вблизи  $T_C$ , сохраняя при этом слабое влияние на значение растворимости при более высоких температурах из-за исчезновения магнитного ближнего порядка [10]. Таким образом, плавное умень-

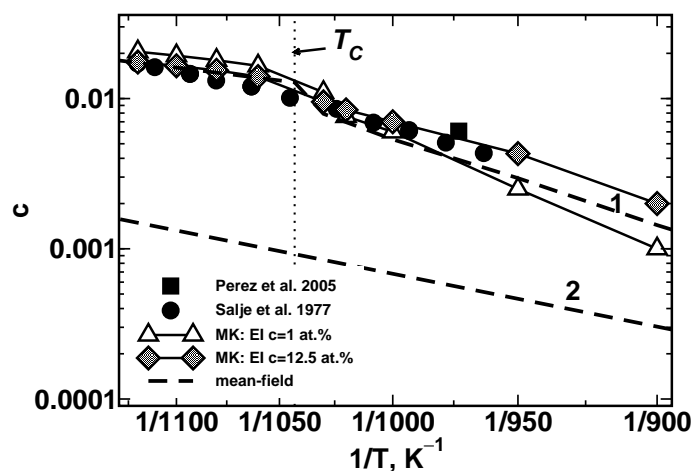


Рис. 5.7. Рассчитанная растворимость Cu (начало кластеризации) показана вместе с экспериментальными данными: темные круги [157] и темные квадраты [249].

Монте-Карло результаты показаны для эффективных взаимодействий для концентраций 1 ат.% и 12.5 ат.% Cu [10]. Штрих линиями показаны расчеты растворимости в приближении среднего поля как для магнитно-зависимой энергии растворения (линия 2), так и для энергии растворения в ферромагнитном состоянии (линия 1) [10]. Температура Кюри показана вертикальной пунктирной линией

шение намагниченности при приближении к температуре  $T_C$  снизу, а также наличие магнитного ближнего порядка выше  $T_C$ , будут сглаживать суммарный эффект магнетизма на растворимость Cu в ОЦК Fe, несмотря на существенное различие величин эффективных взаимодействий в полностью упорядоченном ФМ и полностью неупорядоченном ПМ состояниях.

Полученные *ab initio* эффективные взаимодействия для сплава Fe - 12.5 ат.% Cu были использованы в кинетическом Монте-Карло моделировании кинетики распада в [10], основанном на использовании динамики Кавасаки, что позволило построить диаграмму Время-Температура-Превращение (ВТП). Температура, при которой скорость превращения достигает своего максимума, находится в разумном согласии с наблюдаемой в [249].

Для определения морфологии выделения и влияния Ni и Mn на начальные стадии преципитации было проведено Метрополис Монте-Карло моделирование [23] в каноническом ансамбле для различных температур

$T = 300 - 1200$  К с использованием параметров эффективных кластерных взаимодействий, соответствующих магнитному состоянию матрицы ОЦК Fe при данной температуре для сплавов Fe-0.2%Cu- $x$ %X и Fe-1%Cu- $x$ %X в интервале значений концентраций  $x = 1 \div 3$  ат.% для ФМ и ПМ состояний соответственно. Моделирование проведено в ящике  $60 \times 60 \times 60$ , созданном на примитивных ОЦК ячейках. Для каждого сплава моделирование началось со случайного сплава, генерируемого при высокой температуре, а затем температура снижалась малыми шагами. При каждой температуре система первоначально была приведена к равновесию за 3000 шагов/атом. После этого средние значения общей энергии, теплоемкости и корреляционных функции были получены путем усреднения по дополнительным 6000 шагов/атом. Для каждого полученного в результате моделирования распределения атомов вычислялись корреляционные функции. Температура фазового перехода была определена с помощью параметров ближнего порядка Уоррен-Коули  $\alpha$  [131] для 1-ой координационной сферы и по удельной теплоемкости  $C_V$ , полученных с использованием статистических данных, собранных в ходе Монте Карло моделирования при изменении температуры.

На Рисунке 5.8 представлены структуры выделений и распределения атомов Ni и Mn в преципитате, полученные в результате МК моделирования при температуре 750 К для Fe-Cu-Mn и Fe-Cu-Ni сплавов. Основу выделения в обоих случаях составляют атомы меди, поскольку взаимодействие между ними является доминирующим. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [233, 234, 236, 239, 252]. В то же время состав выделений в сплавах Fe-Cu-Ni и Fe-Cu-Mn существенно отличается.

В первом случае внутри выделения наряду с Cu находится Ni, и его граница также обогащена никелем, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [233]. Ni содействует сегрегации меди и способствует укрупнению медных кластеров, что соответствует выводам работ [233, 236, 239]. Такое влияние Ni на образование обогащенных медью выделений прямо

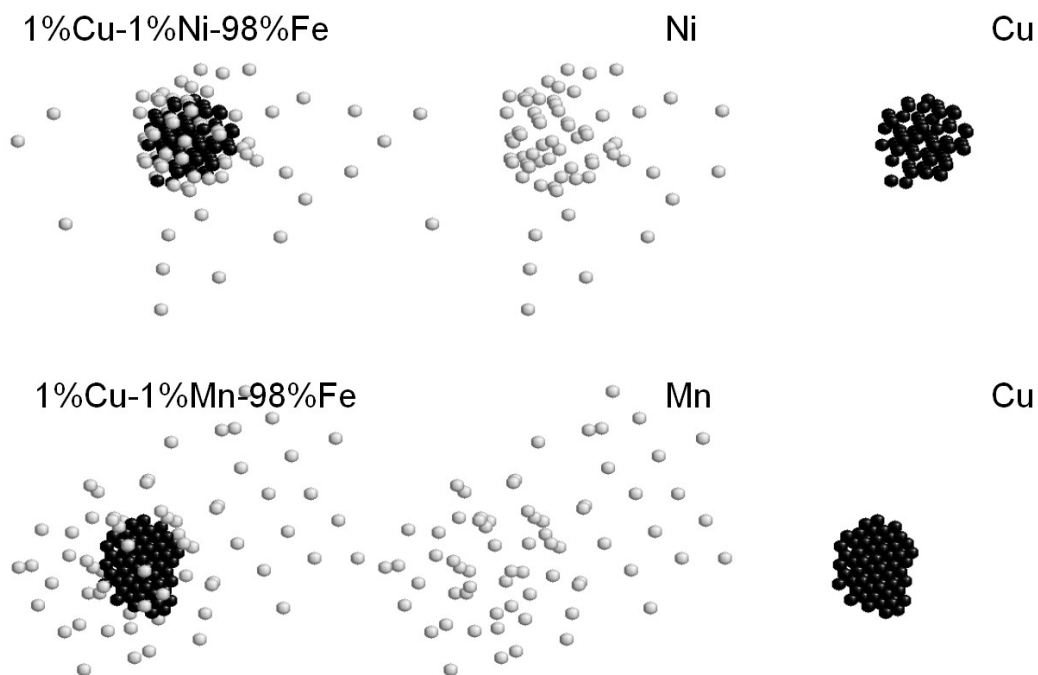


Рис. 5.8. Распределение атомов Ni и Mn в преципитате из результатов моделирования методом Монте-Карло при 750 К [17]

следует из вида эффективных взаимодействий Cu-Cu и Cu-Ni (см. Рисунок 5.5) и обусловлено тем, что как электроны Cu, так и Ni заполняют одну и ту же зону электронных состояний [16, 17]. Влияние Mn на морфологию выделения выражено не так явно, как в случае Ni (Рисунок 5.5). Атомы Mn располагаются на границе преципитата, образуя «рыхлую» оболочку вокруг медного преципитата. Такое поведение связано с особенностью взаимодействий в системе Fe-Cu-Mn (см. раздел 5.2.). Данные выводы подтверждаются в Таблице 5.2, где представлены изменения температуры распада при легировании Ni или Mn в ферромагнитном и парамагнитном состоянии для сплавов, содержащих 0.2 ат.% и 1 ат.%. С увеличением содержания Ni увеличивается термодинамическая устойчивость преципитата, которая несколько ослабевает при переходе в ПМ состояние [17]. Mn практически не влияет на термодинамическую устойчивость преципитата ни в ФМ, ни в ПМ состоянии [17].



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          |

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что атомы Ni располагаются внутри и на границе выделений меди, способствуют их зарождению и росту, в то время как атомы Mn на межфазной границе образуют метастабильные сегрегации, которые не способствуют росту выделений, но, обогащая приграничную область выделений и изменяя их поверхностную энергию, могут влиять на скорость роста и на кинетику преципитации.

### 5.5. Влияние магнетизма на выделения меди в ОЦК железе

Эффект магнетизма, оказывающий влияние на термодинамические свойства сплавов, является предметом внимания начиная с работы К. Зенера [4], идеи которой получили развитие в [6, 49, 53, 55, 56, 59, 158, 160]. Согласно традиционной точки зрения, свободная энергия Гиббса  $\alpha$ -Fe-X сплава может быть представлена в виде суперпозиции магнитных и немагнитных вкладов, а также в виде влияния легирующих элементов на температуру Кюри  $T_C^X = T_C + \Delta T_C^X c_X$  в зависимости от концентрации  $c_X$ . Поведение линии растворимости в сплавах железа обсуждалось в рамках этого подхода в [56], где было показано, что отклонение от зависимости Аррениуса

вблизи температуры Кюри  $T_C$  более выражено для легирующих элементов, имеющих большие значения  $\Delta T_C^X$ . Относительно небольшие изменения растворимости Cu в  $\alpha$ -Fe во время магнитного перехода [55, 157] связывают со слабым эффектом легирования Cu на температуру Кюри.

Результаты расчетов показывают существенное влияние магнетизма на эффективные парные взаимодействия атомов меди в  $\alpha$ -Fe. Как результат, следует ожидать сильную зависимость термодинамических свойств, в частности, растворимости от степени магнитного порядка в Fe-Cu сплавах.

В рамках статистической теории твердых растворов, эффект магнетизма может быть упрощенно учтен через вклад Гейзенберга в полную энергию [18, 49]:

$$H_h = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} C_i^\alpha C_j^\beta S_i^\alpha S_j^\beta, \quad (5.4)$$

где  $J_{ij}$  — энергия обменного взаимодействия между спинами  $S_i^\alpha, S_j^\beta$  на узлах  $i, j$ . Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают сорт атома,  $C_i^\alpha$  — соответствующие числа заполнения в приближении среднего поля. Гейзенберговский вклад  $H_h$  изменяет эффективные парные взаимодействия как:

$$V_{ij} = V_{ij}^{(\text{PM})} - J_{ij} \mu^2 (M/M_{\text{max}})^2, \quad (5.5)$$

где  $V_{ij}^{(\text{PM})}$  — энергия взаимодействия в ПМ состоянии,  $\mu$  — магнитный момент на атоме Fe. В уравнениях 5.4, 5.5 предполагалось, что растворение меди не приводит к изменению обменного взаимодействия Fe-Fe и, следовательно, температуры Кюри  $T_C$  (по крайней мере в предельно разбавленных растворах). Как видно из формулы (5.5), переход от ФМ к ПМ состоянию при повышении температуры приводит к ослаблению взаимодействий на величину обменной энергии  $J\mu^2$ , которая составляет около 1.5 mRy [276] в приближении ближайших соседей.

Более точно эффективные парные взаимодействия могут быть выражены как [8, 10] (см. главу 1):

$$V_p^{(2)} = \langle V_p^{\text{FeCu}} \rangle = \frac{1+m}{2} V_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Cu}} + \frac{1-m}{2} V_p^{\text{Fe}\downarrow\text{Cu}} + \frac{(1-m^2)}{2} J_p^{\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow}, \quad (5.6)$$

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.

Таким образом, эффективные взаимодействия в Fe-Cu сильно зависят от магнитного состояния (см. Рисунок 5.3 и формулу (5.6)). Отклонение зависимости  $V^{(2)}$  от линейной зависимости  $M^2$  из (5.5) ясно показывает, что образование Cu-Cu пар приводит к значительным изменениям обменных взаимодействий между соседними атомами Fe. Из этого также следует, что легирование Cu должно иметь достаточно сильное влияние на  $T_C$ , хотя этот эффект может и не наблюдаться в эксперименте из-за низкой растворимости Cu в ОЦК Fe. Был оценен эффект влияния Cu на температуру Кюри из вычисленной концентрационной зависимости  $E_{\text{DLM}} - E_{\text{FM}}$  разности энергий. Из вычисленного значения  $\Delta T_C^{\text{X}} c_{\text{X}} \sim 2600$  К (при 12.5 ат. % Cu) можно ожидать более значительного изменения растворимости вблизи  $T_C$ , чем это наблюдалось экспериментально.

Обнаружено, что параметр смешения  $W_{\text{mix}}$  количественно сильно отличается для полностью упорядоченного и неупорядоченного магнитного состояния (Рисунок 5.1). Результаты МК моделирования с *ab initio* взаимодействиями, предсказывающие начало выделения меди, в общем хорошо согласуются с наблюдаемым пределом растворимости Cu в ОЦК Fe. Наклон линии растворимости в МК моделирование при  $T < T_C$  практически совпадает с полученным в приближении среднего поля с учетом зависимости энергии растворения от намагниченности. Формально, в рамках тер-

модинамического подхода, может быть введена температурная зависимость параметра энергии смешивания от температуры,  $W_{mix} = V_{mix}(T)$ , как это предложено в [277].

В [267] было обращено внимание на важность вибрационного вклада в свободную энергию Fe-Cu твердых растворов. Как следует из раздела 5.2, этот вклад может быть значимым для температур ниже  $T_C$ , но становится незначительным для температур вблизи  $T_C$ , если принять во внимание изменение параметра решетки из-за ее температурного расширения. В этой температурной области магнетизм выступает как главный фактор, определяющий температурную зависимость растворимости.

Результаты Монте-Карло моделирования незначительно отличаются от эксперимента [157] выше температуры Кюри (см. Рисунок 5.7). Это показывает, что глобальная намагниченность не единственный параметр, который контролирует термодинамику твердых растворов на основе ОЦК Fe вблизи магнитного перехода. ПМ состояние было описано в приближении DLM, предполагая совершенно случайное распределение магнитных моментов. В то же время, магнитный ближний порядок является сильным в ОЦК Fe выше  $T_C$  [52], что должно влиять на эффективные взаимодействия в ПМ состоянии. Магнитный ближний порядок должен приводить к более сглаженной температурной зависимости растворимости вблизи  $T_C$ , при этом незначительно влияя на значение предела растворимости. Таким образом, плавное уменьшение намагниченности при приближении к температуре  $T_C$  снизу, а также наличие магнитного ближнего порядка выше  $T_C$ , сглаживает общее воздействие магнетизма на растворимость Cu в ОЦК Fe, несмотря на существенную разницу между взаимодействиями в упорядоченном ФМ и неупорядоченном ПМ состояниях. Более того, следует отметить, что изменение эффективных взаимодействий Cu-Cu, а также Cu-вакансия в зависимости от магнитного состояния Fe должно более сильно отражаться на кинетике преципитации Cu на стадиях кластеризации и роста когерентных

Cu выделений, чем на термодинамическом пределе растворимости [10, 11], в частности, эффект магнетизма отчетливо проявляется на положении «носа» на ВТП-кривых [10].

Термодинамическое Монте-Карло моделирование в данной работе предсказывает распад твердого раствора ОЦК Fe-Cu с выделением когерентного ОЦК Cu. В состоянии термодинамического равновесия не наблюдалось выделений меди с концентрацией значительно ниже 100%, за исключением узкой области чуть ниже линии растворимости. Этот результат соответствует предыдущим теоретическим исследованиям с использованием рассчитанных *ab initio* взаимодействий [170, 183, 261, 262, 264, 265]. Однако это не согласуется с составом выделений в Fe-Cu сплавах, что обсуждалось в разделе 5.1. Некоторые возможные причины были обсуждены в [226], однако причины появления сильно ненасыщенных ОЦК Cu выделений остаются неясными.

Появление компактного выделения меди следует ожидать в случае сильного притяжения на первых координационных сферах в матрице железа, которое было получено в расчетах раздела 5.3. Таким образом, формирование медного выделения с содержанием до 50% Fe атомов не может быть объяснено в рамках стандартной модели регулярных растворов. Причины не насыщения Cu могут быть связаны с другими вкладками в свободную энергию [278], такими как: упругий вклад от когерентной границы, зависимость эффективных взаимодействий от локальной концентрации, присутствие других элементов в сплаве. В [278] показано, что влияние локальных эффектов на энергию взаимодействий может играть ключевую роль в формировании ненасыщенных Cu выделений. Так, зависимость энергии взаимодействия от концентрации может приводить к модификации локальной части свободной энергии смещения и к изменению состава выделения, что предотвращает образование компактных Cu кластеров [278].

## 5.6. Выводы

Исследован распад в Fe-Cu сплавах с использованием комплексного подхода, который включает расчеты «из первых принципов» эффективных взаимодействий и статистическо-механическое (Монте-Карло) моделирование. Обнаружено, что эффективное взаимодействие в Fe-Cu сплавах значительно зависит от магнитной структуры матрицы. Происходит ослабление взаимодействий при переходе из ферромагнитного в полностью неупорядоченное парамагнитное состояние. В результате Fe-Cu система представляет собой пример системы, в которой эффективные взаимодействия зависят от температуры, в связи с изменением степени магнитного порядка в матрице. Таким образом, магнетизм вносит важный вклад в основные термодинамические свойства сплава, влияя на предел растворимости, а вибрационный вклад около температуры Кюри (900–1100 К) скорее всего мал и им можно пренебречь при данных температурах, хотя необходимы дополнительные исследования, чтобы полностью учесть влияние магнитного разупорядочения на динамику решетки при температурах около  $T_C$ . Однако эффект магнетизма на растворимость Cu в ОЦК Fe маскируется наличием магнитного ближнего порядка и постепенным уменьшением намагниченности при приближении к температуре  $T_C$ .

Показано, что распад в Fe-Cu сплавах является не тривиальным случаем для моделирования и что для правильного описания преципитации необходимо учитывать зависимость эффективных взаимодействий от магнитных степеней свободы. Для того, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемое формирование ненасыщенных Cu выделений, должна быть принята во внимание концентрационная зависимость эффективных взаимодействий (локальный эффект окружения).

Для более точного теоретического рассмотрения этой системы следует учитывать зависимость эффективных взаимодействий от локального состава

ва, хотя этот эффект незначителен в парамагнитном состоянии, но остается весьма существенным в ферромагнитном состоянии. В частности, учет концентрационных зависимостей взаимодействий может повлиять на кинетику преципитации и состав выделений. Эта задача требует выхода за рамки традиционных моделей для конфигурационной энергетики сплавов, основанных на модели Изинга. Точный учет вибрационного вклада и релаксаций в парамагнитном состоянии является нелегкой задачей.

Ранние стадии распада сплавов Fe-Cu-Ni и Fe-Cu-Mn исследованы в рамках комплексного подхода, включающего первопринципный расчет параметров взаимодействия, Метрополис Монте-Карло моделирование. Показано, что энергии эффективных кластерных взаимодействий и, следовательно, протекание распада в ОЦК-системах Fe-Cu-Ni и Fe-Cu-Mn существенно зависит от магнитного состояния матрицы.

Исследовано влияние Ni и Mn на образование выделений Cu в ОЦК Fe. Показано, что Ni содействует образованию выделений Cu и располагается внутри и на границе частицы. Mn взаимодействует с Cu значительно слабее, чем Ni, и располагается на межфазной границе. При этом Ni понижает энергию межфазной границы железо-медь, облегчая зарождение и рост выделений. В то же время влияние Mn гораздо слабее; он образует метастабильные сегрегации на межфазной границе, которые не способствуют росту выделения.

Результаты этой главы отражены в публикациях [10, 11, 17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, можно сформулировать в виде следующих выводов:

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  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  показало, что общей закономерностью является уменьшение энергии взаимодействия при переходе в парамагнитное состояние.
3. На основании первопринципных расчетов и Монте-Карло моделирования 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. 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 при более высоких температурах; 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 РАБОТ АВТОРА

- 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. Gorbatov, P. A. Korzhavyi, 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. Gorbatov, 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. Gorbatov, P. A. Korzhavyi, 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.

А8 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.

## Литература

1. Квантовое материаловедение стали / В. Ф. Рашников, А. А. Морозов, В. Н. Урцев, Ю. Н. Горностырев // Сталь. — 2007. — №2. — С. 104–105.
2. Уманский, Я. С. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов: Учебник для вузов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. — М.: Атомиздат, 1978. — 352 с.
3. 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.
4. Zener, C. Impact of magnetism upon metallurgy / C. Zener // Transactions AIME. — 1955. — Vol. 203. — P. 619–630.
5. 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.
6. Hillert, M. A model for alloying effects in paramagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // CALPHAD. — 1978. — Vol. 2, No. 3. — P. 227–238.
7. Lukas, H. L. Computational thermodynamics, the CALPHAD method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. — Cambridge University Press, 2007. — 313 p.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
  12. Dependence of vacancy-solute interactions on magnetic state in dilute iron-based alloys / O. I. Gorbatov, P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, Yu. N. Gornostyrev // *Solid State Phenomena*. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 979–984.
  13. Effect of magnetism on short-range order formation in Fe-Si and Fe-Al alloys / O. I. Gorbatov, Yu. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov, A. V. Ruban // *Solid State Phenomena*. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 618–623.
  14. 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.
  15. Vacancy-solute interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations / O. I. Gorbatov, P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, B. Johansson, Yu. N. Gornostyrev // *Journal of Nuclear Materials*. — 2011. — Vol. 419, No. 1–3. — P. 248–255.
  16. 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.
  17. 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.*

18. Хачатурян, А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Монография / А. Г. Хачатурян. — М.: Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1974. — 384 с.
19. Юм-Розери, В. Введение в физическое металловедение / В. Юм-Розери, перевод с английского В. М. Глазова и С. Н. Горина. — М.: Издательство «Металлургия», 1965. — 204 с.
20. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн; пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О.Чаркина ; под ред. В.П.Зломанова.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, — 400 с.
21. Gorsky, W. Röntgenographische untersuchung von umwandlungen in der legierung Cu-Au / W. Gorsky // Zeitschrift für Physik. — 1928. — Vol. 50, No 1–2. — P. 64–81.
22. Bragg, W. L. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys / W. L. Bragg, E. J. Williams // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. — 1934. — Vol. 145, No. 855. — P. 699–730.
23. Binder, K. Applications of the Monte Carlo method in Statistical Physics / K. Binder. — Berlin: Springer, 1984. — 311 p.
24. Saunders, N. CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams. A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. — Oxford: Pergamon, 1998. — 479 p.
25. Kikuchi, R. A Theory of Cooperative Phenomena / R. Kikuchi // Physical Review. — 1951. — Vol. 81, No. 6. — P. 988–1003.
26. Connolly J. W. D. Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys / J. W. D. Connolly, A. R. Williams // Physical Review B. — 1983. — Vol. 27, No. 8. — P. 5169–5172.
27. Fontaine, D. de. Configurational thermodynamics of solid solutions / D. de Fontaine // Solid State Physics. — 1979. — Vol. 34. — P. 73–274.

28. Kikuchi, R. The cluster variation method / R. Kikuchi // *Le Journal de Physique Colloques*. — 1977. — Vol. 38, No. C7. — P. 307–312.
29. Khachaturyan, A. G. Ordering in substitutional and interstitial solid solutions / A. G. Khachaturyan // *Progress in Materials Science*. — 1978. — Vol. 22, No. 1. — P. 1–150.
30. Fontaine, D. de, Cluster approach to order-disorder transformations in alloys / D. de Fontaine // *Solid State Physics*. — 1994. — Vol. 47. — P. 33–176.
31. Wei, S.-H. First-principles calculation of temperature-composition phase diagrams of semiconductor alloys / S.-H. Wei, L. G. Ferreira, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, No. 12. — P. 8240–8269.
32. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds / Z. W. Lu, S. H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessao, L. G. Ferreira // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 44, No. 2. — P. 512–544.
33. Oates, W. A. The cluster/site approximation for multicomponent solutions — A practical alternative to the cluster variation method / W. A. Oates, H. Wenzl // *Scripta Materialia*. — 1996. — Vol. 35, No. 5. — P. 623–627.
34. Guggenheim, E. A. The statistical mechanics of regular solutions / E. A. Guggenheim // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*. — 1935. — Vol. 148. — No. 864. — P. 304–312.
35. Ducastelle, F. Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys: Applications to the calculation of ordering energies / F. Ducastelle, F. Gautier // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1976. — Vol. 6, No. 11. — P. 2039–2062.
36. Configurational energies and effective cluster interactions in substitutionally disordered binary alloys / A. Gonis, X. G. Zhang, A. J. Freeman, P. Turchi, G. M. Stocks, D. M. Nicholson // *Physical Review B*. — 1987. — Vol. 36, No. 9. — P. 4630–4646.

37. First-principles study of ordering properties of substitutional alloys using the generalized perturbation method / P. E. A. Turchi, G. M. Stocks, W. H. Butler, D. M. Nicholson, A. Gonis // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 37, No 10. — P. 5982–5985.
38. Sluiter, M. Prediction of ordering in binary transition-metal alloys / M. Sluiter, P. Turchi, D. de Fontaine // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1987. — Vol. 17, No. 11. — P. 2163–2178.
39. 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.
40. Cadeville, M. C. Magnetism and spatial order in transition metal alloys: Experimental and theoretical aspects / M. C. Cadeville, J. L. Moran-Lopez // *Physics Reports*. — 1987. — Vol. 153, No. 6. — P. 331–399.
41. Experimental determination of pair interactions in a  $\text{Fe}_{0.804}\text{V}_{0.196}$  single crystal / V. Pierron-Bohnes, E. Kentzinger, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, R. Caudron, F. Solal, R. Kozubski // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 51, No. 9. — P. 5760–5767.
42. Influence of magnetism on chemical order in a Fe - Al 19.5 at single crystal. High temperature measurements of neutron diffuse scattering / V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, A. Finel, O. Schaerpf. // *Journal de Physique I*. — 1991. — Vol. 1, No. 2. — P. 247–260.
43. Ehrhart, P. Atomic Defects in Metals, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 25 / P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, H. Ullmaier, in: H. Ullmaier (Ed.). — Berlin: Springer, 1991. — 437 p.
44. Sato, H. Kinetics of order-disorder transformations in alloys // H. Sato, R. Kikuchi // *Acta Metallurgica*. — 1976. — Vol. 24, No. 9. — P. 797–809.



45. Nishizawa, T. Effect of magnetic transition on phase equilibria in iron alloys / T. Nishizawa // Journal of Phase Equilibria. — 1995. — Vol. 16, No. 5. — P. 379–389.
46. Hillert, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations / M. Hillert. — Cambridge: Cambridge University Press, 2008. — 510 p.
47. Miodownik, A. P. The calculation of magnetic contributions to phase stability / A. P. Miodownik // CALPHAD. — 1977. — Vol. 1, No. 2. — P. 133–158.
48. Semenovskaya, S. V. The application of X-ray diffuse scattering to the calculation of the Fe-Al equilibrium diagram / S. V. Semenovskaya // Physica Status Solidi (b). — 1974. — Vol. 64, No. 1. — P. 291–303.
49. Inden, G. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams / G. Inden // Physica B. — 1981. — Vol. 103, №1. — P. 82–100.
50. Ducastelle, F. Order and phase stability in alloys, Cohesion and structure / F. Ducastelle. Vol. 3, eds F. R. de Boer and D. G. Pettifor. — Elsevier, Amsterdam, 1991. — 511 p.
51. Ирхин В. Ю. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях / В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин. — М.: Ижевск: РХД, 2008. — 476 с.
52. Spin Waves in Paramagnetic bcc Iron: Spin Dynamics Simulations / X. Tao, D. P. Landau, T. C. Schulthess, G. M. Stocks // Physical Review Letters. — 2005. — Vol. 95, No. 8. — P. 087207-1–087207-4.
53. 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.
54. Inden, G. Determination of the chemical and magnetic interchange energies in BCC alloys. Pt. 1. General treatment / G. Inden // Zeitschrift Für Metallkunde. — 1975. — Vol. 66, No. 10. — P. 577–582.

55. Harvig, H. On the ferrite-austenite equilibrium in the Fe-Cu system / H. Harvig, G. Kirchner, M. Hillert // Metallurgical Transactions. — 1972. — Vol. 3, No. 1. — P. 329–332.
56. Nishizawa, T. Thermodynamic analysis of solubility and miscibility gap in ferro-magnetic  $\alpha$ -iron alloys / T. Nishizawa, M. Hasebe, M. Ko // Acta Metallurgica. — 1979. — Vol. 27, №5. — P. 817–828.
57. Direct evidence of magnetically induced phase separation in the fcc phase and thermodynamic calculations of phase equilibria of the Co–Cr system / K. Oikawa, G-W Qin, T. Ikeshoji, R. Kainuma, K. Ishida // Acta Materialia. — 2002. — Vol. 50. — P. 2223–2232.
58. Tauer, K. J. Magnetic Second-Order Transitions / K. J. Tauer, R. J. Weiss // Physical Review. — 1955. — Vol. 100. — P. 1223–1224.
59. An improved magnetic model for thermodynamic modeling / W. Xiong, Q. Chen, P. A. Korzhavyi, M. Selleby // CALPHAD. — 2012. — Vol. 39. — P. 11–20.
60. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, No. 3B. — P. B864–B871.
61. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, No. 4A. — P. A1133–A1138.
62. Bieber, A. Phase stability and short range order in magnetic transition metal alloys. I. Electronic structure and interplay between chemical and magnetic cluster interactions / A. Bieber, F. Gautier // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1991. — Vol. 99. — P. 293–322.
63. Staunton, J. B. A theoretical treatment of atomic short-range order and magnetism in iron-rich b.c.c. alloys / J. B. Staunton, M. F. Ling, D. D. Johnson // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 1281–1300.

64. Pierron-Bohnes, V. Magnetism and local order in dilute FeCo alloys / V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, F. Gautier // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1983. — Vol. 13, No 8. — P. 1689–1713.
65. Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys / P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // Journal of Nuclear Materials. — 2003. — Vol. 321, No. 1. — P. 84–90.
66. Olsson, P. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys / P. Olsson, I. A. Abrikosov, J. Wallenius // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, No 10. — P. 104416-1–104416-8.
67. Klaver, T. P. Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys / T. P. Klaver, R. Drautz, M. W. Finnis // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74, No 9. — P. 094435-1–094435-11.
68. Temperature-induced longitudinal spin fluctuations in Fe and Ni / A. V. Ruban, S. Khmelevskiy, P. Mohn, B. Johansson // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75, No 5. — P. 054402-1–054402-7.
69. Atomic and magnetic configurational energetics by the generalized perturbation method / A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, H. L. Skriver // Physical Review B. — 2004. — Vol. 70, No. 12. — P. 125115-1–125115-19.
70. Heine, V. On the origin of short-range order above  $T_C$  in Fe, Co, Ni / V. Heine, A. I. Lichtenstein, O. N. Mryasov // Europhysics Letters. — 1990. — Vol. 12, No. 6. — P. 545–550.
71. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals / B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. B. Staunton, G. M. Stocks, H. Winter // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1985. Vol. 15, No. 6. — P. 1337–1386.
72. Staunton, J. B. Onsager cavity fields in itinerant-electron paramagnets // J. B. Staunton, B. L. Gyorffy // Physical Review Letters. — 1992. — Vol. 69, No. 2. — P. 371–374.

73. Soven, P. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys / P. Soven // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 156, No. 3. — P. 809–813.
74. Liechtenstein, A. Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals / A. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. A. Gubanov // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1984. — Vol. 14, No. 7. — P. L125–L128.
75. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1987. — Vol. 67, No 1. — P. 65–74.
76. Liechtenstein, A. I. Finite-temperature magnetism of transition metals: an ab initio dynamical mean-field theory / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, G. Kotliar // *Physical Review Letters*. — 2001. — Vol. 87, No. 6. — P. 672051–672054.
77. Electronic correlations at the  $\alpha - \gamma$  structural phase transition in paramagnetic iron / I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // *Physical Review Letters*. — 2011. — Vol. 106, No. 10. — P. 106405-1–106405-4.
78. Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the  $\alpha - \gamma$  phase transition / I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. C Vollhardt // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, No. 2. — P. 020401-1–020401-4.
79. Ruban, A. V. Spin-wave method for the total energy of paramagnetic state / A. V. Ruban, V. I. Razumovskiy // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, No. 17. — P. 174407-1–024201-10.
80. Peil, O. E. Ab initio study of atomic ordering and spin-glass transition in dilute CuMn alloys / O. E. Peil, A. V. Ruban, B. Johansson // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, No 2. — P. 024428-1–024428-13.
81. Burke, K. Perspective on density functional theory / K. Burke // *Journal of Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 136, No. 15. — P. 150901-1–150901-9.

82. Perdew, J. P. Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole / J. P. Perdew // *Physical Review Letters*. — 1985. — Vol. 55, No. 16. — P. 1665–1668.
83. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, No. 23. — P. 16533–16539.
84. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868.
85. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46, No. 11. — P. 6671–6687.
86. Khein, A. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems / A. Khein, D. J. Singh, C. J. Umrigar // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 51, No. 7. — P. 4105–4109.
87. Nonequivalence of the generalized gradient approximations PBE and PW91 / A. E. Mattsson, R. Armiento, A. Schultz, T. R. Mattsson // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, No. 19. — P. 195123-1–195123-7.
88. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100, No. 13. — P. 136406-1–136406-4.
89. Multiple-scattering formation for correlated systems: A KKR-DMFT approach / J. Minár, L. Chioncel, A. Perlov, H. Ebert, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72, No. 4. — P. 045125-1–045125-9.

90. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg // *Reviews of Modern Physics*. — 1996. — Vol. 68, No. 1. — P. 13–125.
91. Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1981. — Vol. 23, No. 10. — P. 5048–5079.
92. Gunnarsson, O. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist // *Physical Review B*. — 1976. — Vol. 13, No. 10. — P. 4274–4298.
93. Barth, U. von. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I / U. von Barth, L. Hedin // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1972. — Vol. 5, No. 13. — P. 1629–1642.
94. Martin R. M. *Electronic structure. Basic theory and practical methods* R. M. Martin. — Cambridge: Cambridge University Press, 2008. — 647 p.
95. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 17953–17979.
96. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, No. 16. — P. 11169–11186.
97. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, J. Joubert // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, No. 3. — P. 1758–1775.
98. Andersen, O. K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // *Physical Review B*. — 1975. — Vol. 12, No. 8. — P. 3060–3083.
99. Skriver, H. L. *The LMTO method* / H. L. Skriver. — Berlin, Heidelberg: Springer, 1984. — 281 p.

100. Korrington, J. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal / J. Korrington // *Physica*. — 1947. — Vol. 13, No. 6-7. — P. 392–400.
101. Kohn, W. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium / W. Kohn, N. Rostocker // *Physical Review*. — 1954. — Vol. 94, No. 5. — P. 1111–1120.
102. Effective interatomic interactions in inhomogeneous semi-infinite systems // V. Drchal, J. Kudrnovsky, L. Udvardi, P. Weinberger, A. Pasturel // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, No. 24. — P. 14328–14334.
103. Zeller, R. Electronic structure of impurities in Cu, calculated self-consistently by Korringa-Kohn-Rostoker Green's-function method / R. Zeller, P. H. Dederichs // *Physical Review Letters*. — 1979. — Vol. 42, No. 25. — P. 1713–1716.
104. Hoshino, T. Local-density-functional calculations for defect interactions in Al / T. Hoshino, R. Zeller, P. H. Dederichs // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53, No. 14. — P. 8971–8974.
105. Papanikolaou, N. Conceptual improvements of the KKR method / N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2002. — Vol. 14, No. 11. — P. 2799–2823.
106. Распределение примесей по подрешеткам в полупроводниковых соединениях / Ю. Х. Векилов, О. И. Горбатов, М. Ю. Лашкевич, А. В. Рубан // *Физика твердого тела*. — 1994. — Т. 36, №2. — С. 301–308.
107. Order- $N$  Multiple Scattering Approach to Electronic Structure Calculations / Y. Wang, G. M. Stocks, W. A. Shelton, D. M. C. Nicholson, Z. Szotek, W. M. Temmerman // *Physical Review Letters*. — 1995. — Vol. 75, No. 15. — P. 2867–2870.
108. Order- $N$  Green's Function Technique for Local Environment Effects in Alloys / I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 76, No. 22. — P. 4203–4206.

109. Locally self-consistent Green's function approach to the electronic structure problem / I. A. Abrikosov, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56, No. 15. — P. 9319–9334.
110. Peil, O. E. Self-consistent supercell approach to alloys with local environment effects / O. E. Peil, A. V. Ruban, B. Johansson // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, No. 16. — P. 165140-1–165140-14.
111. Andersen, O. K. Exact muffin-tin orbital theory / O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier // in: *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*, edited by V. Kumar, O. K. Andersen, and A. Mookerjee, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1994. — P. 63–124.
112. Application of the exact muffin-tin orbitals theory: the spherical cell approximation / L. Vitos, H. Skriver, B. Johansson, J. Kollar // *Computational Materials Science*. — 2000. — Vol. 18, No. 1. — P. 24–38.
113. Vitos, L. Total-energy method based on the exact muffin-tin orbitals theory / L. Vitos // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64, No. 1. — P. 014107-1–014107-11.
114. Vitos, L. Anisotropic lattice distortions in random alloys from first-principles theory / L. Vitos, I. A. Abrikosov, B. Johansson // *Physical Review Letters*. — 2001. — Vol. 87, No. 15. — P. 156401-1–156401-4.
115. Faulkner, J. S. The modern theory of alloys / J. S. Faulkner // *Progress in Materials Science*. — 1982. — Vol. 27, No. 1–2. — P. 1–187.
116. Special quasirandom structures / A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard // *Physical Review Letters*. — 1990. — Vol. 65, No. 3. — P. 353–356.
117. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures / S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 42, No. 15. — P. 9622–9649.



118. Total-energy and pressure calculations for random substitutional alloys / D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinsky, B. L. Gyorffy // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, No 14. — P. 9701–9716.
119. Density-Functional Theory for Random Alloys: Total Energy within the Coherent-Potential Approximation / D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Gyorffy, G. M. Stocks // *Physical Review Letters*. — 1986. — Vol. 56, No. 19. — P. 2088–2091.
120. Vitos, L. Computational quantum mechanics for materials engineers: The EMTO method and applications / L. Vitos. — Springer, 2007. — 237 p.
121. Madelung energy for random metallic alloys in the coherent potential approximation // P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, I. A. Abrikosov, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 51, No. 9. — P. 5773–5780.
122. Ruban, A. V. Screened Coulomb interactions in metallic alloys. I. Universal screening in the atomic-sphere approximation / A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, No. 2. — P. 024201-1–024201-15.
123. Screened Coulomb interactions in metallic alloys. II. Screening beyond the single-site and atomic-sphere approximations / A. V. Ruban, S. I. Simak, P. A. Korzhavyi, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, No. 2. — P. 024202-1–024202-12.
124. Skriver, H. L. Self-consistent Green's-function technique for surfaces and interfaces / H. L. Skriver, N. M. Rosengaard // *Physical Review B*. — 1991. Vol. 43, No. 12. — P. 9538–9549.
125. Monte carlo study of the phase diagrams of binary alloys with face centered cubic lattice structure / K. Binder, J. L. Lebowitz, M. H. Phani, M. H. Kalos // *Acta Metallurgica*. — 1981. — Vol. 29, No. 9. — P. 1655–1665.
126. Walle, A. van de. Automating first-principles phase diagram calculations / A. van de Walle, G. Ceder // *Journal of Phase Equilibria*. — 2002. — Vol. 23, No. 4. — P. 348–359.

127. Singh, P. P. Effective cluster interactions using the generalized perturbation method in the atomic-sphere approximation / P. P. Singh, A. Gonis // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, No. 11. — P. 6744–6746.
128. Mackintosh, R. The electronic structure of transition metals, in *Electrons at the Fermi Surface* / R. Mackintosh, O. K. Andersen, edited by M. Springford. — Cambridge: Cambridge University Press, 1980. — P. 149–224.
129. Kanzaki, H. Point defects in face-centred cubic lattice – I distortion around defects / H. Kanzaki // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1957. — Vol. 2, No. 1. — P. 24–36.
130. Krivoglaz, M. A. X-Ray and neutron diffraction in nonideal crystals / M. A. Krivoglaz. — Berlin: Springer, 1996. — 466 p.
131. Cowley, J. M. Short- and long-range order parameters in disordered solid solutions / J. M. Cowley // *Physical Review*. — 1960. — Vol. 120, No 5. — P. 1648–1657.
132. Kikuchi, R. A theory of cooperative phenomena. II. Equation of states for classical statistics / R. Kikuchi // *Journal of Chemical Physics*. — 1951. — Vol. 19, No. 10. — P. 1230–1241.
133. Advancing density functional theory to finite temperatures: methods and applications in steel design / T. Hickel, B. Grabowski<sup>1</sup>, F. Körmann, J. Neugebauer // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2012. — Vol. 24, No. 5. — P. 053202-1–053202-17.
134. Взаимосвязь магнитных и решеточных степеней свободы в системе Fe-C / В. Н. Урцев, Ю. Н. Горностырев, М. И. Кацнельсон, А. В. Шмаков, А. В. Королев, В. Н. Дегтярев, Е. Д. Мокшин, В. И. Воронин // *Сталь*. — 2010. — №7. — С. 101–106.
135. Grabowski, B. Formation energies of point defects at finite temperatures / B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // *Physica Status Solidi (B)*. — 2011. — Vol. 248, No. 6. — P. 1295–1308.

136. Fermi-Dirac distribution in ab initio Green's-function calculations / K. Wildberger, P. Lang, R. Zeller, P.H. Dederichs // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 52, No. 15. — P. 11502–11508.
137. Mermin, N. D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas / N. D. Mermin // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 137, No. 5A. — P. A1441–A1443.
138. Leslie, W. C. Physical metallurgy of steels / W. C. Leslie, E. Hornbogen, in: *Physical Metallurgy, Volume 2*, ed. by Cahn R. W., Haasen P. — Elsevier, 1996. — P. 1555–1620.
139. Смирнов М. А. Основы термической обработки стали / М. А. Смирнов, В. М. Счастливец, Л. Г. Журавлев. — Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — 496 с.
140. Gladman, T. The physical metallurgy of microalloyed steels / T. Gladman. — London: The Institute of Metals, 1997. — 363 p.
141. The role of vanadium in microalloyed steels / R. Lagneborg, T. Siwecki, S. Zajac, B. Hutchinson // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. — 1999. — Vol. 28, No. 5. — P. 186–241.
142. King, H. W. Quantitative size-factors for metallic solid solutions / H. W. King // *Journal of Materials Science*. — 1966. — Vol. 1, No. 1. — P. 79–90.
143. Massalski T. B. Structure and stability of alloys / T. B. Massalski in: *Physical Metallurgy. Volume 1*. Edited by Cahn R. W., Haasen P. — Elsevier, 1996. — P. 135–204.
144. Kulikov, N. I. Spin polarization of disordered Fe-Cr and Fe-Mn alloys / N. I. Kulikov, C. Demangeat // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 55, No. 6. — P. 3533–3542.
145. Mirzoev, A. A. Magnetic state of components of Fe-Mn alloys and mixing energy: First-principles calculation / A. A. Mirzoev, D. A. Mirzaev, M. M. Yalolov // *Proceedings of the World Congress on Engineering. WCE*. — 2009. — Vol. 1. — P. 130–135.

146. Мирзоев, А. А. Расчет энергии смешения сплавов Fe-Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А. А. Мирзоев, М. М. Ялалов, Д. А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 97, №4. — С. 11–16.
147. Мирзоев, А. А. Энергия смешения и магнитное состояние компонентов сплавов Fe-Mn по результатам первопринципных расчетов в основном состоянии / А. А. Мирзоев, М. М. Ялалов, Д. А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 101, №4. — С. 371–378.
148. Chojcan, J. Interactions between impurity atoms of 3d transition metals dissolved in iron / J. Chojcan // Journal of Alloys and Compounds. — 1998. — Vol. 264, No. 1–2. — P. 50–53.
149. Chojcan, J. A dilute-limit heat of solution of 3d transition metals in iron studied with  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy / J. Chojcan // Hyperfine Interactions. — 2004. — Vol. 156–157, No. 1–4. — P. 523–529.
150. Electronic structure and magnetic properties of 3d impurities in ferromagnetic metals // V. I. Anisimov, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, V. A. Gubanov, A. V. Postnikov // Physical Review B. — 1988. — Vol. 37, No. 10. — P. 5598–5602.
151. Влияние легирующих элементов на фундаментальные свойства  $\alpha$ -Fe. Результаты первопринципных расчетов / С. В. Окатов, О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр., вып. 6 / Под ред. Урцева В.Н. — Магнитогорск, — 2010. — С. 225–237.
152. Olsson, P. Ab initio study of solute transition-metal interactions with point defects in bcc Fe / P. Olsson, T. P. C. Klaver, C. Domain // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, No. 5. — P. 054102-1–054102-12.
153. First-principles investigation of magnetism and electronic structures of substitutional 3d transition-metal impurities in bcc Fe / G. Rahman, I. G.

- Kim, H. K. D. H. Bhadeshia, A. J. Freeman // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81, No. 18. — P. 184423-1–184423-11.
154. Electronic structure and magnetic properties of dilute Fe alloys with transition-metal impurities / B. Drittler, N. Stefanou, S. Blügel, R. Zeller, P. H. Dederichs // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40, No. 12. — P. 8203–8212.
155. Concise relation of substitution energy to macroscopic deformation in a deformed system / W. Liu, W.-L. Wang, Q. F. Fang, C. S. Liu, Q.-Y. Huang, Y.-C. Wu // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, No. 22. — P. 224101-1–224101-4.
156. Inden, G. The effect of continuous transformations on phase diagrams / G. Inden // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1982. — Vol. 2, No. 4. — P. 412–422.
157. Salje, G. The diffusion and solubility of copper in iron / G. Salje, M. Feller-Knipmeier // *Journal of Applied Physics*. — 1977. — Vol. 48, No. 5. — P. 1833–1839.
158. Kaufman, L. The lattice stability of metals—III. Iron / L. Kaufman, E. V. Clougherty, R. J. Weiss // *Acta Metallurgica*. — 1963. — Vol. 11, No. 5. — P. 323–335.
159. Jonsson, B. Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in bcc Cr-Fe-Ni alloys / B. Jonsson // *ISIJ International*. — 1995. — Vol. 35, No. 11. — P. 1415–1421.
160. Ferromagnetic ordering and mobility end-members for impurity diffusion in bcc Fe / Y. Liu, L. Zhang, Y. Du, D. Liang // *CALPHAD*. — 2009. — Vol. 33, No. 4. — P. 732–736.
161. Hasebe, M. Calculation of phase diagrams of the iron-copper and cobalt-copper systems / M. Hasebe, T. Nishizawa // *CALPHAD*. — 1980. — Vol. 4, No. 2. — P. 83–100.

162. Takayama, T. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in bcc iron and fcc cobalt / T. Takayama, Y. W. Myeong, T. Nishizawa // Transactions of the Japan Institute of Metals. — 1981. — Vol. 22, No. 5. — P. 315–325.
163. Basinski, Z. S. The lattice expansion of iron / Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, A. L. Sutton // Proceedings of the Royal Society London A. — 1955. — Vol. 229. No. 1179. — P. 459–467.
164. Seki, I. Lattice constant of iron austenite including its supersaturation phase of carbon / I. Seki, K. Nagata // ISIJ International. — 2005. — Vol. 45, No. 12. — P. 1789–1794.
165. First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals / P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, No. 18. — P. 11693–11703.
166. An enthalpy of solution of cobalt and nickel in iron studied with  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy / R. Idczak, R. Konieczny, Z. Konieczna, J. Chojcan // Acta Physica Polonica A. — 2011. Vol. 119, No. 1. — P. 37–40.
167. Friedel, J. On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions / J. Friedel // Canadian Journal of Physics. — 1956. — Vol. 34, No. 12A. — P. 1190–1211.
168. Kubaschewski, O. Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems / O. Kubaschewski. — Springer Verlag, Berlin-Heidelberg and Verlag Stahleisen, 1982). — 185. p.
169. Structure, energetics, and mechanical stability of Fe-Cu bcc alloys from first-principles calculations / J. Z. Liu, A. Van De Walle, G. Ghosh, M. Asta // Physical Review B. — 2005. — Vol. 72, No. 14. — P. 144109-1–144109-16.
170. Vincent, E. Solute interaction with point defects in  $\alpha$ -Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach /

- E. Vincent, C. S. Becquart, C. Domain // *Journal of Nuclear Materials*. — 2006. — Vol. 351, No. 1–3. — P. 88–99.
171. Electronic structure and effective chemical and magnetic exchange interactions in bcc Fe-Cr alloys / P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, J. Odqvist, J. O. Nilsson, B. Johansson // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, №5. — P. 054202-1–054202-16.
172. Was, G. S. *Fundamentals of Radiation Materials Science* / G. S. Was — Springer, 2007. — 849 p.
173. Klueh, R. L. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors / R. L. Klueh, A. T. Nelson // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — Vol. 371, No. 1–3. — P. 37–52.
174. Odette, G. R. Recent developments in irradiation-resistant steels / G. R. Odette, M. J. Alinger, B. D. Wirth // *Annual Review of Materials Research*. — 2008. — Vol. 38. — P. 471–503.
175. Cook, I. Materials research for fusion energy / I. Cook // *Nature Materials*. — 2006. — Vol. 5. — P. 77–80.
176. Russell, K. C. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system / K. C. Russell, L. M. Brown // *Acta Metallurgica*. — 1972. — Vol. 20, No. 7. — P. 969–974.
177. Monzen, R. The bcc-to-9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy / R. Monzen, M. L. Jenkins, A. P. Sutton // *Philosophical Magazine A*. — 2000. — Vol. 80, No. 3. — P. 711–723.
178. Microstructural characterization of irradiation-induced Cu-enriched clusters in reactor pressure vessel steels / R. G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J. M. Hyde, C. A. English, W. L. Server, *Journal of Nuclear Materials*. — 2001. — Vol. 298, No. 3. — P. 211–224.

179. Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron / C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. L. Bocquet, A. Barbu // *Nature Materials*. — 2005, — Vol. 4. — P. 68–74.
180. On the correlation between irradiation-induced microstructural features and the hardening of reactor pressure vessel steels / M. Lambrecht, E. Meslin, L. Malerba, M. Hernández-Mayoral, F. Bergner, P. Pareige, B. Radiguet, A. Almazouzi // *Journal of Nuclear Materials*. — 2010. — Vol. 406, No. 1. — P. 84–89.
181. Domain, C. Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys / C. Domain, C. S. Becquart // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 65, No. 2. — P. 024103-1–024103-14.
182. Becquart, C. S. Ab initio contribution to the study of complexes formed during dilute FeCu alloys radiation / C. S. Becquart, C. Domain // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2003. — Vol. 202. — P. 44–50.
183. Soisson, F. Cu-precipitation kinetics in  $\alpha$ -Fe from atomistic simulations: Vacancy-trapping effects and Cu-cluster mobility / F. Soisson, C.-C. Fu // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76, No. 21. — P. 214102-1–214102-12.
184. Ohnuma, T. First-principles calculations of vacancy–solute element interactions in body-centered cubic iron / T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa // *Acta Materialia*. — 2009. — Vol. 57, No. 20. — P. 5947–5955.
185. Vincent, E. Ab initio calculations of vacancy interactions with solute atoms in bcc Fe / E. Vincent, C. S. Becquart, C. Domain // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2005. — Vol. 228, No. 1–4. — P. 137–141.
186. Diffusion in Solid Metals and Alloys / H. Bakker, H. P. Bonzel, C. M. Bruff, M. A. Dayananda, W. Gust, J. Horváth, I. Kaur, G. V. Kidson, A. D. LeClaire, H. Mehrer, G. E. Murch, G. Neumann, N. Stolica, N. A.



- Stolwijk. // in: H. Mehrer (Ed.) — Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 26 Springer, Berlin, 1990. — 748 p.
187. Boer, F. R. de. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys, Vol. 1 / F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, in: F. R. de Boer, D. G. Pettifor (Eds.). — Amsterdam, North-Holland, 1988. — 758 p.
188. Vacancy-solute interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd / U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs, N. Stefanou // Physical Review B. — 1991. — Vol. 43, No. 12. — P. 9487–9497.
189. Friedel, J. Transition metals electronic structure of d-band. Its role in the crystalline and magnetic structure / J. Friedel, in: J.M. Ziman (Ed.), The Physics of Metals. — Cambridge: Cambridge University Press, 1969. — P. 340–408.
190. Interaction of vacancies with impurities in iron / A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel, A. Weidinger, P. Moser // Hyperfine Interactions. — 1983. — Vol. 15, No. 1–4. — P. 409–412.
191. Weidinger, A. Muon trapping at vacancies in pure and doped iron / A. Weidinger // Hyperfine Interactions. — 1984. — Vol. 17, No. 1–4. — P. 153–166.
192. Impurity effects on the vacancy clustering process in electron irradiated iron dilute alloys studied by positron techniques / P. Moser, C. Corbel, P. Lucasson, P. Hautojarvi // Materials Science Forum. — 1987. — Vol. 15–18. — P. 925–930.
193. Kijek, M. M. Trapping of interstitials and vacancies at solute molybdenum atoms in iron/(0.3 at% Mo) studied by the ion-channelling/lattice-location technique / M. M. Kijek, D. W. Palmer // Materials Science Forum. — 1987. — Vol. 15–18. — P. 703–708.

194. Calculation of impurity diffusivities in  $\alpha$ -Fe using first-principles methods / S. Huang, D. L. Worthington, M. Asta, V. Ozolins, G. Ghosh, P. K. Liaw, *Acta Materialia*. — 2010. — Vol. 58, No 6. — P. 1982–1993.
195. Idczak, R. Study of defects in Fe-Re and Fe-Mo alloys by the Mössbauer and positron annihilation spectroscopies / R. Idczak, R. Konieczny, J. Chojcan // *Solid State Communications*. — 2012. — Vol. 152, No 20. — P. 1924–1928.
196. Magnetic state effect upon the order-disorder phase transition in Fe-Co alloys: A first-principles study / M. Rahaman, A. V. Ruban, A. Mookerjee, B. Johansson // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, No. 5. — P. 054202-1–054202-8.
197. Influence of the magnetic state on the chemical order-disorder transition temperature in Fe-Ni / M. Ekholm, H. Zapolsky, A. V. Ruban, I. Vernyhora, D. Ledue, I. A. Abrikosov // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 105, No. 16. — P. 167208-1–167208-4.
198. Atomic, electronic, and magnetic structure of iron-based sigma-phases / P. A. Korzhavyi, B. Sundman, M. Selleby, B. Johansson // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. — 2005. — Vol. 842, S4.10. — P. 517–522.
199. Ruban, A. V. First-principles based thermodynamic model of phase equilibria in bcc Fe-Cr alloys / A. V. Ruban, V. I. Razumovskiy // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86, No. 17. — P. 174111-1–174111-16.
200. Chen, C-W. *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials* / C-W. Chen. — Elsevier North-Holland, 1986. — 571 p.
201. Birkenbeil, H. J. Induced Magnetic Anisotropy Created by Magnetic or Stress Annealing of Iron-Aluminum Alloys / H. J. Birkenbeil, R. W. Cahn // *Journal of Applied Physics*. — 1961. — Vol. 32, No 3. — P. 362S–363S.
202. Short range order in a single crystal of Fe-19.5 at.% Al in the ferromagnetic range measured through X-ray diffuse scattering / V. Pierron-Bohnes, S.

- Lefebvre, M. Bessiere, A. Finel // Acta metallurgica et materialia. — 1990. — Vol. 38, N. 12. — P. 2701–2710.
203. Kuentzler, R. Ordering effects in the Fe-Al system / R. Kuentzler // Journal de Physique. — 1983. — Vol. 44, No. 10. — P. 1167–1178.
204. Short-range order in Fe-21.9 at.% Al / B. Schönfeld, R. Bucher, M. J. Portmann, M. Zolliker // Zeitschrift für Metallkunde. — 2006. — Vol. 97, No. 2. — P. 240–245.
205. Taniguchi, S. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions / S. Taniguchi, M. Yamamoto // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. — 1954. — Vol. 6. — P. 330–332.
206. Neel, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation / L. Neel // J. Phys. Radium. — 1954. — Vol. 15, No. 4. — P. 225–239.
207. Short-range order in  $\alpha$ -Fe-Si single crystals / Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, N. V. Ershov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2003. — Vol. 254–255, — P. 346–348.
208. The structural origin of induced magnetic anisotropy in  $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x=0.05–0.08) alloys / N. V. Ershov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov / Physica B: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 372, No. 1. — P. 152–155.
209. Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты *ab initio* расчетов / А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, №12. — С. 2184–2191.

210. Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. — ASM International, Materials Park, Ohio, 1990. — 3589 p.
211. Ustinovshikov, Y. Morphology of ordering Fe-Si alloys / Y. Ustinovshikov, I. Sapegina // Journal of materials science. — 2004. — Vol. 39, No. 3. — P. 1007–1016.
212. Houska, C. R. A theoretical treatment of atomic configurations found in some iron-aluminum solid solutions / C. R. Houska // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1963. — Vol. 24, No. 1. — P. 95–107.
213. The states of order and the phase diagram of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ,  $0.06 \leq x \leq 0.20$ , investigated by neutron scattering / K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, E. Nembach // Acta Metallurgica et Materialia. — 1994. — Vol. 42, No 3. — P. 743–748.
214. Influence of atomic order on magnetic properties of Fe-Si alloys / D. Ruiza, T. Ros-Yanez, L. Vandenbossche, L. Dupre, R. E. Vandenberghe, Y. Houbaer // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2005. — Vol. 290–291. — P. 1423–1426.
215. Особенности локальной атомной структуры сплава Fe-Si в *alpha*-области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, В. П. Пилюгин, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, №6. — С. 1165–1171.
216. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe-Si в  $\alpha$ -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, №3. — С. 417–422.
217. Cohesive, structural, and electronic properties of Fe-Si compounds / E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podlucky // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, No. 20. — P. 12860–12871.

218. Interrelation between structural ordering and magnetic properties in bcc Fe-Si alloys / N. I. Kulikov, D. Fristot, J. Hugel, A. V. Postnikov // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66, No 1. — P. 014206-1– 014206-8.
219. Arzhnikov, A. K. Local magnetic moments and hyperfine magnetic fields in disordered metal-metalloid alloys / A. K. Arzhnikov, L. V. Dobysheva // Physical Review B. — 2000. — Vol. 62, No 9. — P. 5324–5326.
220. Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах  $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> // Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина // Физика твердого тела. — 2007. — Vol. 49, No. 1. — P. 64–71.
221. Ближний порядок в сплавах Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.05$ – $0.08$ ) с наведенной магнитной анизотропией / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, Н. В. Ершов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, №2. — С. 316–322.
222. Vaynman, S. Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels / S. Vaynman, R. S. Guico, M. E. Fine, S. J. Manganello // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1997. — Vol. 28, No. 5. — P. 1274–1276.
223. Bacon, D. J. Hardening due to copper precipitates in  $\alpha$ -iron Studied by Atomic-Scale Modeling / D. J. Bacon, Yu. N. Osetsky // Journal of Nuclear Materials. — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1233–1237.
224. Odette, G. R. Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement / G. R. Odette, G. E. Lucas // Radiation Effects and Defects in Solids. — 1998. — Vol. 144, No. 1–4. — P. 189–231.
225. Lahiri, S. K. Mechanical properties of Fe-Cu solid solutions and precipitated alloys / S. K. Lahiri, M. E. Fine // Journal of metals. — 1969. — Vol. 21, No. 3. — P. A132
226. Fine, M. E. An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels / M. E. Fine, J. Z. Liu, M. D. Asta

- // Materials Science and Engineering A. — 2007. — Vol. 463, No. 1–2. — P. 271–274.
227. Chen, L. H. The anomalous phase instability near the Curie temperature of the FeCu system / L. H. Chen, T. S. Chin, M. Hung // Journal of Applied Physics. — 1988. — Vol. 64, No 10. — P. 5962–5964.
228. Goodman, S. R. An FIM-atom probe study of the precipitation of copper from iron-1.4 at. pct copper. Part II: Atom probe analyses / S. R. Goodman, S. S. Brenner, J. R. Low // Metallurgical transactions. — 1973. — Vol. 4, No. 10. — P. 2371–2378.
229. Othens, P. J. High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in  $\alpha$ -Fe / P. J. Othens, M. L. Jenkins, G. D. W. Smith // Philosophical Magazine A. — 1994. — Vol. 70, No. 1. — P. 1–24.
230. Low temperature copper solubilities in Fe–Cu–Ni / M. K. Miller, K. F. Russell, P. Pareige, M. J. Starink, R. C. Thomson // Materials Science and Engineering A. — 1998. — Vol. 250, No. 1. — P. 49–54.
231. Aging of a copper bearing HSLA-100 steel / S. Panwar, D. B. Goel, O. P. Pandey, K. Satya Prasad // Bulletin of Materials Science. — 2003. — Vol. 26, No. 4. — P. 441–447.
232. Combined atomic-scale modelling and experimental studies of nucleation in the solid state / A. Cerezo, S. Hirosawa, I. Rozdilsky, G. D. W. Smith // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2003. — Vol. 361, No. 1804. — P. 463–477.
233. Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale / D. Isheim, M. S. Gagliano, M. E. Fine, D. N. Seidman // Acta Materialia. — 2006. — Vol. 54, No. 3. — P. 841–849.
234. High-strength low-carbon ferritic steel containing Cu-Fe-Ni-Al-Mn precipitates / S. Vaynman, D. Isheim, R. P. Kolli, S. P. Bhat, D. N.

- Seidman, M. E. Fine // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2008. — Vol. 39, No. 2. — P. 363–373.
235. Determining the composition of small features in atom probe: bcc Cu-rich precipitates in an Fe-rich matrix / A. Morley, G. Sha, S. Hiroshava, A. Cerezo, G. D. W. Smith // Ultramicroscopy. — 2009. — Vol. 109, No. 5. — P. 535–540.
236. Identification of a  $\text{Ni}_{0.5}(\text{Al}_{0.5-x}\text{Mn}_x)$  B2 phase at the heterophase interfaces of Cu-rich precipitates in an  $\alpha$ -Fe matrix / R. P. Kolli, Z. Mao, D. N. Seidman // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 91, No. 24. — P. 241903-1–241903-3.
237. Kolli, R. P. Comparison of compositional and morphological atom-probe tomography analyses for a multicomponent Fe-Cu steel / R. P. Kolli, D. N. Seidman // Microscopy and Microanalysis. — 2007. — Vol. 13, No. 04. — P. 272–284.
238. Copper precipitation in cobalt-alloyed precipitation-hardened stainless steel / A. S. Murthy, J. E. Medvedeva, D. Isheim, S. L. Lekakh, V. L. Richards, D. C. Van Aken // Scripta Materialia. — 2012. — Vol. 66, No. 11. — P. 943–946.
239. A study of the precipitation of copper particles in a ferrite matrix / G. M. Worrall, J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith // Journal of Nuclear Materials. — 1987. — Vol. 148, No. 1. — P. 107–114.
240. Interstitial migration in irradiated iron and iron-based dilute alloys. II. Interstitial migration and solute transport in FeNi, FeMn and FeCu dilute alloys / F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Maser, F. Faudot // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1990. — Vol. 2, No. 47. — P. 9291–9307.
241. Maury, F. Influence of Mn and Ni on Cu precipitation in dilute iron alloys during electron irradiation: A small-angle neutron scattering study / F.

- Maury, N. Lorenzelli, C. H. De Novion // *Journal of Nuclear Materials*. — 1991. — Vol. 183, No. 3. — P. 217–220.
242. Precipitation kinetics of dilute FeCu and FeCuMn alloys subjected to electron irradiation / T. N. Le, A. Barbu, D. Liu, F. Maury // *Scripta metallurgica et materialia*. — 1992. — Vol. 26, No. 5. — P. 771–776.
243. Copper precipitation in FeCu, FeCuMn, and FeCuNi dilute alloys followed by X-ray absorption spectroscopy / F. Maury, N. Lorenzelli, M. H. Mathon, C. H. de Novion, P. Lagarde // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, No. 2. — P. 569–588.
244. APFIM investigation of clustering in neutron-irradiated FeCu alloys and pressure vessel steels / P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, D. Blavette // *Journal of Nuclear Materials*. — 1995. — Vol. 225. — P. 225–230.
245. A high-resolution electron microscopy study of copper precipitation in Fe-1.5 wt% Cu under electron irradiation / H. A. Hardouin Duparc, R. C. Dole, M. L. Jenkins, A. Barbu // *Philosophical Magazine Letters*. — 1995. — Vol. 71, No. 6. — P. 325–333.
246. Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels / P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J-C. Van Duysen // *Journal of nuclear materials*. — 2000. — Vol. 280, No. 3. — P. 331–344.
247. Ion irradiation induced solute clustering in steel: A 3D nanoanalysis with the tomographic atom-probe / P. Pareige, F. Perocheau, P. Auger, A. Jumel, H. Bernas // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2001. — Vol. 178, No. 1–4. — P. 233–236.
248. Irradiation-induced Cu aggregations in Fe: An origin of embrittlement of reactor pressure vessel steels / Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 63, No. 13. — P. 134110-1–134110-5.



249. 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.
250. Xu, Q. Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fission neutrons / Q. Xu, T. Yoshiie, K. Sato // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, No. 13. — P. 134115-1–134115-6.
251. Radiguet, B. Understanding of copper precipitation under electron or ion irradiations in FeCu 0.1 wt% ferritic alloy by combination of experiments and modelling / B. Radiguet, A. Barbu, P. Pareige // *Journal of Nuclear Materials*. — 2007. — Vol. 360, No. 2. — P. 104–117.
252. Deschamps, A. Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0.8 wt% Cu alloy A. Deschamps, M. Militzer, W. J. Poole // *SIJ international*. — 2001. — Vol. 41, No. 2. — P. 196–205.
253. Transmission electron microscope investigations of the structure of copper precipitates in thermally-aged Fe—Cu and Fe—Cu—Ni / P. J. Othen, M. L. Jenkins, G. D. W. Smith, W. J. Pythian // *Philosophical magazine letters*. — 1991. — Vol. 64, No. 6. — P. 383–391.
254. First principle study of cobalt impurity in bcc Fe with Cu precipitates / N. I. Medvedeva, A. S. Murthy, V. L. Richards, D. C. Van Aken, J. E. Medvedeva // *Journal of Materials Science*. — 2013. — Vol. 48, No. 3. — P. 1377–1386.
255. A critical consideration of magnetism and composition of (bcc) Cu precipitates in (bcc) Fe / M. Schober, E. Eidenberger, H. Leitner, P. Staron, D. Reith, R. Podlucky // *Applied Physics A*. — 2010. — Vol. 99, No. 4. — P. 697–704.
256. Koyama, T. Computer simulation of phase decomposition in Fe-Cu-Mn-Ni quaternary alloy based on the phase-field method / T. Koyama, H.

- Onodera // *Materials Transactions*. — 2005. — Vol. 46, No.6. — P. 1187–1192.
257. Zhang, C. Study of the influence of alloying elements on Cu precipitation in steel by non-classical nucleation theory / C. Zhang, M. Enomoto // *Acta Materialia*. — 2006. — Vol. 54, No. 16. — P. 4183–4191.
258. Qin, R. S. Phase field method / R. S. Qin, H. K. Bhadeshia // *Materials Science and Technology*. — 2010. — Vol. 26, No. 7. — P. 803–811.
259. Stochastic statistical theory of nucleation and evolution of nano-sized precipitates in alloys with application to precipitation of copper in iron / K. Yu. Khromov, F. Soisson, A. Yu. Stroev, V. G. Vaks // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2011. — Vol. 112, No 3. — P. 414–440.
260. Vaks, V. G. Studies of homogeneous precipitation in very dilute iron-copper alloys using kinetic Monte Carlo simulations and statistical theory of nucleation / V. G. Vaks, F. Soisson, I. A. Zhuravlev // *Philosophical Magazine*. — 2013. — Vol. 93, No 23. — P. 3084–3109.
261. Soisson, F. Monte Carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation / F. Soisson, A. Barbu, G. Martin // *Acta Materialia*. — 1996. — Vol. 44, No. 9. — P. 3789–3800.
262. Monasterio, P. R. Kinetic Monte Carlo modeling of cascade aging and damage accumulation in Fe–Cu alloys / P. R. Monasterio, B. D. Wirth, G. R. Odette // *Journal of nuclear materials*. — 2007. — Vol. 361, No. 2. — P. 127–140.
263. Precipitation of the FeCu system: A critical review of atomic kinetic Monte Carlo simulations / E. Vincent, C. S. Becquart, C. Pareige, P. Pareige, C. Domain // *Journal of Nuclear Materials*. — 2008. — Vol. 373, No. 1. — P. 387–401.

264. Analysis of Clustering Characteristics during early Stages of Cu Precipitation in bcc-Fe / P. Warczok, Y. Shan, M. Schober, H. Leitner, E. Kozeschnik // *Solid State Phenomena*. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 309–314.
265. Castin, N. Modeling the first stages of Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe using a hybrid atomistic kinetic Monte Carlo approach / N. Castin, M. I. Pascuet, L. Malerba // *The Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 135, No. 6. — P. 064502-1–064502-9.
266. Горностырев, Ю. Н. Взаимодействие дислокаций с наноразмерными выделениями метастабильной фазы и дисперсионное упрочнение сплава Fe-Cu / Ю. Н. Горностырев, И. Н. Карькин, Л. Е. Карькина // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т. 53, №7. — С. 1317–1324.
267. Reith, D. First-principles model study of the phase stabilities of dilute Fe-Cu alloys: Role of vibrational free energy / D. Reith, R. Podlucky // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, No 5. — P. 054108-1–054108-8.
268. Hennion, M. Chemical SRO effects in ferromagnetic Fe alloys in relation to electronic band structure / M. Hennion // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1983. — Vol. 13, No. 11. — P. 2351–2358.
269. Mirebeau, I. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy / I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette // *Physical Review Letters*. — 1984. — Vol. 53, No. 7. — P. 687–690.
270. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // *Reviews of Modern Physics*. — 2001. — Vol. 73, No. 2. — P. 515–562.
271. Baroni, S. Green's-function approach to linear response in solids / S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa // *Physical Review Letters*. — 1987. — Vol. 58, No. 18. — P. 1861–1864.

272. Gonze, X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory / X. Gonze, C. Lee // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 55, No. 16. — P. 10355–10368.
273. Togo, A. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$  at high pressures / A. Togo, F. Oba, I. Tanaka // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 78, No. 13. — P. 134106-1–134106-9.
274. Velthuis, S. G. E. te. The ferrite and austenite lattice parameters of Fe-Co and Fe-Cu binary alloys as a function of temperature / S. G. E. te Velthuis, J. H. Root, J. Sietsma, M. Th. Rekveldt, S. van der Zwaag // *Acta Materialia*. — 1998. — Vol. 46, No. 15. — P. 5223–5228.
275. Kuz'min, M. D. Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets: quantitative analysis / M. D. Kuz'min // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 94, No 10. — P. 107204-1–P. 107204-4.
276. Magnetoelastic coupling in  $\gamma$ -iron investigated within an ab initio spin spiral approach / S. V. Okatov, Yu. N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, No. 21. — P. 214422-1–214422-7.
277. Miettinen, J. Thermodynamic description of the Cu–Fe–Mn system at the Cu–Fe side / J. Miettinen // *Calphad*. — 2003. Vol. 27, No. 2 — P. 141–145.
278. Формирование промежуточных состояний при распаде в системе Fe–Cu / И. К. Разумов, О. И. Горбатов, Ю. Н. Горностырев, П. А. Коржавый, А. В. Рубан // *Фазовые и структурные превращения в сталях. Сборник трудов вып. 5*. — 2008. — С. 157–171.