

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ И МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ Fe–Mn, Fe–Cr И Fe–Ni–C ОЦК И ГЦК РЕШЕТКАМИ

А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев

Методами первопринципного компьютерного моделирования рассчитаны концентрационные зависимости магнитных моментов на атомах компонентов и энергии смешения ГЦК и ОЦК твердых растворов замещения марганца, хрома и никеля в железе. Установлено, что энергии смешения в α - и γ -растворах имеют не только разную величину, но и знак. Показано, что для α -твердых растворов вблизи 10 %Cr и 1,5 % Mn имеется термодинамическая аномалия – изменение концентрационной зависимости энергии смешения.

Ключевые слова: энергия смешения, сплавы Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni, первопринципные расчеты.

Введение

Важной и актуальной задачей физики твердого тела является расчет энергии взаимодействия атомов в твердом растворе. В последние годы появились пакеты компьютерных программ, позволяющие с большой точностью рассчитывать полную энергию вещества на основе метода функционала электронной плотности. В настоящее время наличие быстродействующих компьютеров дает возможность расчета свойств твердого раствора замещения методом суперячейки [1]. В этом методе самосогласованный зонный расчет электронной структуры проводится для модельного кристалла, образованного периодически повторяющейся в пространстве элементарной ячейкой, в качестве которой берется определенная часть исследуемого неупорядоченного материала.

Отметим, что сходную величину измеряют или рассчитывают косвенными методами в термодинамике [2]. Речь идет об энергии (теплоте) смешения компонентов в растворе $E_{см}$, которая для бинарного раствора при $T = const$ представляет разность между энергией (энтальпией) раствора и энергиями чистых компонентов B и C , взятых в соответствующих пропорциях. В простейшем квазихимическом приближении

$$E_{см} = Ax_Bx_C, \quad (1)$$

где $A = \frac{1}{2}zN(2\varepsilon_{BC} - \varepsilon_{CC} - \varepsilon_{BB})$ представляет энергию взаимообмена атомов сорта B и C . Таким образом, теплота смешения прямо выражается через энергии взаимодействия ε_{ij} атомов сорта i и j . Если принять, что изменение энтропии при растворении сводится к конфигурационной энтропии для неупорядоченного распределения атомов, то получается так называемая модель регулярных растворов [3]. В этом случае параметр A не должен зависеть от концентрации, но может изменяться при варьировании температуры. В следующем приближении используется модель субрегулярных растворов, согласно которой $A = A_1x_A + A_2x_B$.

Экспериментальные измерения теплот смешения или параметров A проводят методами давления насыщенных паров, электрохимическим и калориметрическим методами [2], но для ограниченных растворов и тем более неравновесных фаз параметр A может быть грубо оценен только на основе граничных концентраций фаз, находящихся в стабильном или метастабильном равновесии. Но даже в том случае, когда проводятся измерения, они относятся к высоким температурам, а экстраполяция экспериментальных результатов в область низких температур всегда сопряжена с риском ошибки.

2. Сплавы Fe–Mn

В таблице приведены данные о термодинамических параметрах A^α и A^γ для γ - и α -твердых растворов марганца в железе по различным литературным источникам. Здесь

$$A = \frac{\Delta G_{изб}}{x_A x_B} = \frac{E_{см}}{x_A x_B} - T \frac{\Delta S_{изб}}{x_A x_B}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{изб}$ есть избыточная величина свободной энергии смешения по отношению к идеальному раствору. В этом уравнении не зависящий от температуры член соответствует энергии смешения, а коэффициент при T выражается через избыточную энтропию смешения, которая часто оказывается независимой от температуры.

Термодинамические функции сплавов Fe–Mn

№ п.п.	A^γ , Дж/моль	A^α , Дж/моль	$\Delta^0 G_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma}$, Дж/моль	Лит. источник
1	+4960	+480		[3]
2	$-21\,800 + 19,08 T$	$-3370 - 16,43 T - 1500 S_m$	$-1800 + 1,276 T$	[4]
3	$730 - 10 T$	$19\,450 - 12,81 T - 1500 S_m$	$-1800 + 1,276 T$	[5]
4	$-18\,870 + 16,987 T$	$4100 x_{Fe} + 5188 x_{Mn} + (4,486 x_{Fe} + 1,506 x_{Mn}) T$	$-1477 + 0,514 T + 2,742 \times 10^{-2} T^2 - 1,6534 \times 10^{-6} T^3$	[6]
5	$-15000 + 7,3 T$			[7]
6	$(-13\,390 x_{Fe} + 24\,270 x_{Mn}) \times (1 - T/1100)$			[8]
7	$A^\gamma = A^\alpha$	$A^\gamma = A^\alpha$	$-30\,805 + 23,103 T$	[9]

Данные различных авторов для $E_{см}^\alpha$ и $E_{см}^\gamma$ и, соответственно, для A^α и A^γ существенно различаются не только по величине, но и по знаку. Для ГЦК сплавов можно отдать предпочтение данным [5], полученным на основе экспериментов с гальванической ячейкой. Однако измерения в этом исследовании проводились при 1073–1273 К, поэтому поведение A^γ ниже 1073 К остается неопределенным. По существу, у нас нет критерия, позволяющего выделить данные какой-либо работы как более надежные.

В ситуации, когда проведение точного эксперимента при пониженных температурах, по-видимому, затруднительно, вполне естественно обратиться к компьютерному моделированию интересующей нас величины. Цель данной работы заключается в расчете энергии смешения ОЦК и ГЦК сплавов Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Ni при 0 К, а также локальных магнитных моментов на атомах растворенного элемента и железа, анализ величин которых помогает понять природу концентрационной зависимости энергии смешения.

2.1. Детали расчета

Расчет был произведен при помощи пакета TB-LMTO-ASA версии 4.7. Для моделирования различных концентраций использовалась суперячейка из 54 атомов железа для ОЦК решетки и 32 атомов для ГЦК решетки; некоторые из них случайным образом заменялись на атомы марганца. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием марганца от 0 до 50 ат.%. В приближении локальной спиновой плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала Барта–Хедина [13] проводились расчеты полной энергии, плотности электронных состояний и величины магнитного момента отдельных атомов для ферро- и ан-

тиферромагнитного состояний системы. Ошибка, связанная с использованием приближения атомных сфер, корректировалась введением так называемой комбинированной поправки [12, 14]. Во всех случаях использовался ЛМТО-базис, включающий *s*-, *p*- и *d*-функции для каждого атома в суперячейке. При интегрировании по зоне Бриллюэна была применена сетка в \vec{k} -пространстве из $8 \times 8 \times 8$ узлов, что обеспечивало по данным проверочных тестов точность вычисления полной энергии не хуже 0,5 миллиридбергов.

Энергию смешения определяли по выражению:

$$E_{см} = E_{tot} - xE_{Fe} - (1-x)E_Y, \quad (3)$$

где E_{tot} – полная энергия сплава $Fe_{1-x}Y_x$; E_{Fe} и E_Y – полные энергии соответствующих элементов (все в расчете на один атом). В расчетах использовались экспериментальные значения для постоянных решеток неупорядоченных сплавов, взятые из работы [15].

2.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты расчета энергии смешения при 0 К представлены на рис. 1. Отметим, прежде всего, что значения $E_{см}$ имеют отрицательный знак. Это означает, что данные сплавы склонны к упорядочению. Модуль энергии смешения возрастает при увеличении концентрации марганца до 50 %. Концентрационную зависимость $E_{см}$ можно описать уравнением

$$E_{см}^{\gamma}(0) = -15\,500 x_{Fe} x_{Mn}, \text{ Дж/моль}, \quad (4)$$

характерным для регулярных растворов. Таким образом, $A^{\gamma}(0) = -15\,500$ Дж/моль. Сравним это значение с данными табл. 1. Примерно такое же значение, но для области температур 800–1000 °С получили методом измерения ЭДС авторы [7]. Отметим также результаты измерения для 1450 К: $\Delta H^{\gamma} \approx -(18\,000 \pm 5000) x_{Mn} x_{Fe}$ Дж/моль [2]. Можно предположить, что энергия взаимодействия в интервале 0–1450 К практически не зависит от температуры и принимает значение $-15\,500 \pm 700$ Дж/моль.

Растворы марганца в α -железе имеют иной знак энергии смешения: она положительна. На рис. 2 представлены результаты расчета в координатах $E_{см}/(1-x_{Mn})$ и x_{Mn} .

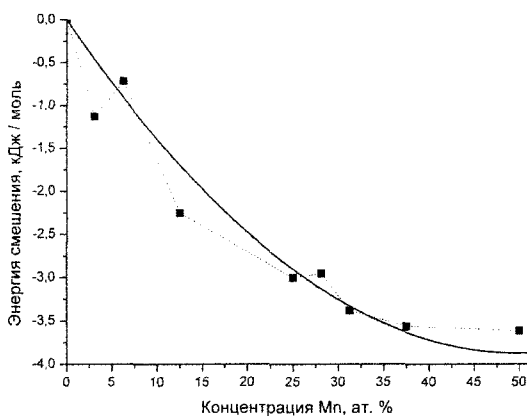


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии смешения γ -растворов системы Fe–Mn: черные квадраты – результаты расчета, сплошная линия – аппроксиманта, описываемая уравнением (4)

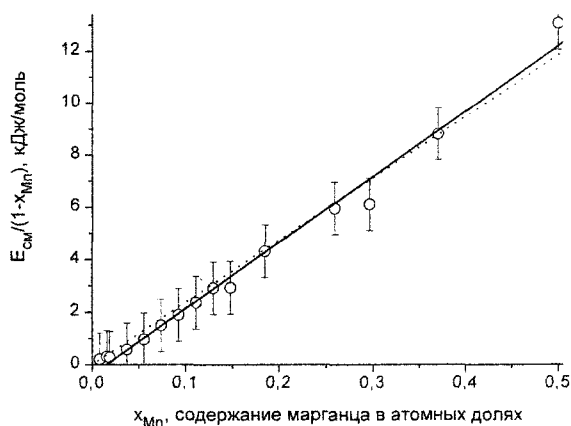


Рис. 2. Энергия смешения ОЦК твердых растворов системы Fe–Mn: кружки – результаты расчета, прямая линия – аппроксиманта в области концентраций выше 1,5 ат. %, пунктир – линейная аппроксиманта, проходящая через начало координат

Видно, что уравнение прямой

$$\frac{E_{см}^{\alpha}}{(1-x_{Mn})} = 25\,200 (x_{Mn} - 0,015), \text{ Дж/моль} \quad (5)$$

достаточно точно аппроксимирует полученную зависимость при $x_{Mn} > 0,015$. Все точки соответствуют случаю, когда магнитные моменты атомов железа и марганца совпадают по направлению («ферромагнитная ориентация»). При концентрации марганца 0,015 прямая должна пересечь ось

абсцисс, т.е. энергия смешения – сменить свой знак, как это раньше наблюдалось для сплавов Fe-Cr [10]. Однако при $x_{Mn} \leq 0,015$ оказывается более устойчивой конфигурация, когда магнитные моменты атомов примеси устанавливаются антипараллельно моментам матрицы.

Результаты наших расчетов не подтвердили подавляющее большинство данных для энергии смешения ОЦК сплавов, приведенных в литературе (см. табл. 1). В некоторых случаях отличие проявляется не только по величине, но и по знаку. Единственным исследованием, результаты которого близки к нашим, является работа Хиллерта [5], по которой $A^\alpha = 19\,000$ Дж/моль. Дело в том, что экспериментального изучения теплоты смешения ОЦК сплавов системы Fe-Mn не проводилось, потому что область α -растворов в данной системе очень ограничена и по концентрациям, и по температуре. Отметим результаты нашего расчета разности энергий ОЦК и ГЦК структуры марганца:

$$({}^oG^\gamma - {}^oG^\alpha)_{Mn} = E_{Mn}^\gamma - E_{Mn}^\alpha = -1,3 \text{ мРб/атом} = -1700 \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Близкое к этому значение получено термодинамическим методом в работах [3] и [5]:

$$A^\gamma(T) = -15\,000 + 7,3 T, \text{ Дж/моль}; \Delta {}^oG_{Mn}^{\alpha-\gamma} = -1800 + 1,276 T, \text{ Дж/моль}. \quad (7)$$

Поскольку магнитная структура ферромагнитных сплавов Fe-Mn до сих пор изучены не достаточно полно, то значительное внимание было уделено расчетам величины и ориентации магнитных моментов атомов сплава (рис. 3). При малых содержаниях Mn (менее 1,5 ат. %), реализуется строго антипараллельное упорядочение магнитных моментов марганца и железа, поскольку величина среднего момента атомов Mn совпадает с значением модуля момента. Такое поведение согласуется с более общими результатами работ Изюмова и Медведева (цит. по [26]), в которых показана принципиальная возможность переориентации примесного спина под влиянием других атомов марганца. Поскольку магнитное взаимодействие между атомами марганца, растворенными в железе, носит антиферромагнитный характер, то при строго антипараллельном упорядочении относительно ферромагнитной матрицы железа магнитные моменты любой пары атомов марганца будут параллельны, поэтому их магнитная энергия будет повышаться. Чтобы избежать роста магнитной энергии некоторые, вероятно, ближайшие друг к другу атомы марганца начинают менять ориентацию момента по отношению к железу с антипараллельной конфигурации на параллельную. Число таких атомов монотонно возрастает по мере роста концентрации Mn. По нашим расчетам при концентрации 2 ат. % число атомов, находящихся в параллельной и антипараллельной конфигурации, примерно сравниваются, так что наблюдается нулевое значение среднего момента у атомов марганца. При дальнейшем росте содержания Mn примерно до 6–8 ат. % проявляется все возрастающее преобладание параллельной ориентации. Однако, начиная с 8 ат. % Mn, средний момент атомов марганца стабилизируется при значении порядка $1\mu_B$, что существенно ниже наблюдаемой величины среднего модуля момента, равной примерно $1,4\mu_B$ (см. вставку на рис. 3). То же самое справедливо и в отношении моментов атомов железа.

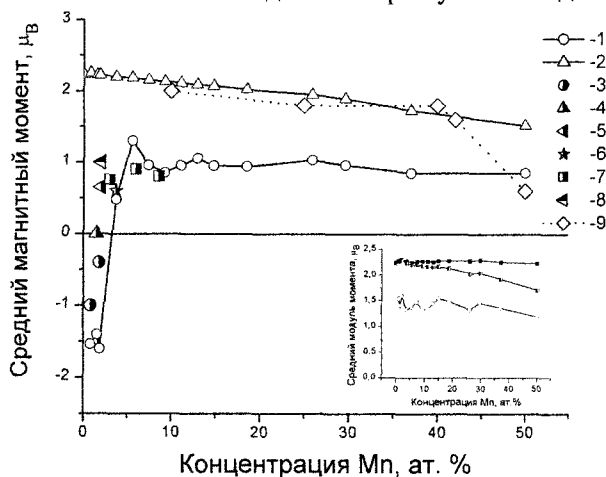


Рис. 3. Магнитные моменты в сплавах Fe-Mn: верхние кривые – средний магнитный момент на атом сплава: 2 – наш расчет, 9 – эксп. данные [21, 24]; нижняя кривая – средний магнитный момент атомов Mn: 1 – наш расчет; эксп. данные 3 – [19]; 4 – [16]; 5 и 8 – [17]; 6 – [21]; 7 – [18].

На вставке приведены результаты расчета модулей магнитных моментов атомов Fe (верхняя кривая), атомов Mn (нижняя кривая) и среднего модуля моментов на атом сплава. Экспериментальные данные относятся к комнатной температуре

3. Сплавы Fe-Cr

3.1 Сплавы с ОЦК решеткой

Система Fe-Cr играет исключительную роль при конструировании специальных сталей. Сплавы имеют объемно-центрированную кубическую решетку и обладают ферромагнетизмом

ниже температуры Кюри (для составов с $x_{Cr} < 0,8$) или антиферромагнетизмом ниже точки Нееля (для $x_{Cr} > 0,8$).

Для моделирования различных концентраций была выбрана суперячейка из 16 атомов железа в правильной ОЦК решетке; некоторые из них случайным образом заменялись на атомы хрома. Таким образом, проводилось моделирование сплавов с содержанием хрома от 0 до 100 ат. % с шагом 6,25 ат. % (всего 17 точек). Малые значения концентрации хрома, недостижимые в ячейке из 16 атомов (1,85 ат. % и 3,7 ат. %) были рассчитаны в ячейке из 54 атомов. Была исследована концентрационная зависимость полной энергии и энергии смешения системы. Первое исследование авторов по этой проблеме [10] позволило установить, что в области концентраций хрома $0,06 < x_{Cr} < 1$ энергия смешения положительна, как это давно установлено термохимиками [2, 4]. Но в области небольших содержаний хрома (2–6 ат. %) энергия смешения оказалась отрицательной с минимумом вблизи 4 ат. % хрома (рис. 4). Этот результат был подтвержден исследованиями Абрикосова и Олссона [11], проведенными практически одновременно с нашей работой. Концентрация, при которой $E_{см}$ меняет знак, в этой работе оказалась равной 6 ат. %. Обнаруженный эффект является новым и имеет важные следствия для физического металловедения, поскольку означает, что твердые растворы системы Fe–Cr в области малых содержаний хрома не будут расслаиваться при охлаждении. Он нуждается в дополнительной проверке, поскольку реальная точность расчета энергии в методе ЛМТО порядка 5 мРб. В настоящей статье проводится новый и более полный анализ указанной проблемы на основе использования более точного первопринципного метода линейных присоединенных плоских волн.

На рис. 5 приведено сравнение результатов расчета энергии смешения для экспериментальных значений параметра решетки и для равновесных значений, при которых достигался минимум расчетной величины полной энергии. Как видно из рисунка, равновесные значения оказались весьма близки к экспериментально наблюдаемым, что свидетельствует об адекватности используемого нами приближения для обменно-корреляционной энергии.

Наиболее важным результатом проведенных расчетов является подтверждение смены знака энергии смешения на отрицательный в системе Fe–Cr при небольших концентрациях (до 15 %) хрома. Данный факт может быть использован для объяснения экспериментальных результатов работ [23], где наблюдалось возникновение локального ближнего порядка в сплавах железо–хром с низким содержанием хрома. При этом область концентрации при которых наблюдалось подобное упорядочение (до 15 % Cr) хорошо согласуется с областью, где в наших расчетах получено значение $E_{mix} < 0$.

Результаты расчета концентрационной зависимости магнитных моментов атомов железа и хрома, а также среднего момента на атом сплава приведены на рис. 6 в сравнении с известными литературными данными [24, 25].

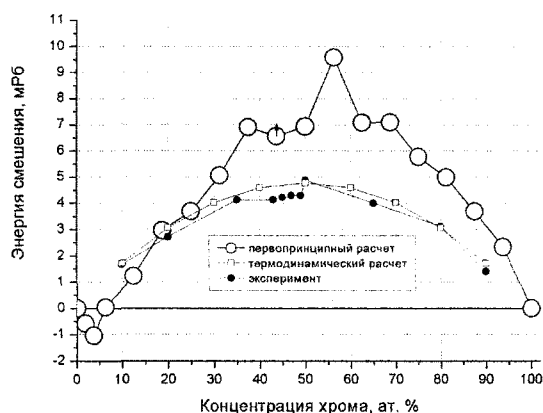


Рис. 4. Зависимость энергии смешения сплава от концентрации хрома

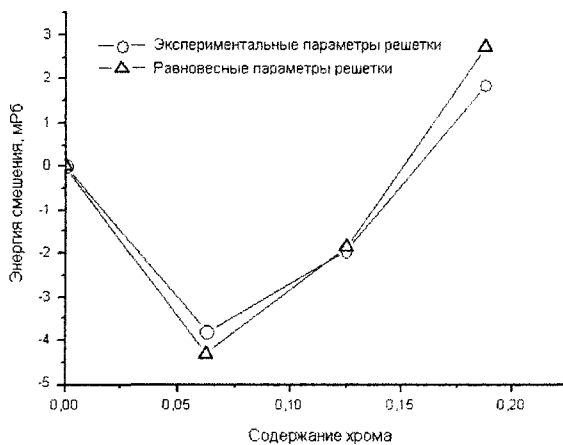


Рис. 5. Зависимость энергии смешения от содержания Cr, полученная для двух типов значений параметров решетки: кружки – экспериментальные данные, треугольники – равновесные значения параметра решетки, полученные в данном расчете методом FP LAPW

Отметим, что при почти линейном убывании величины среднего момента на атом сплава, изменение локальных моментов на атомах хрома и железа обладает рядом интересных особенностей. Во-первых, в области небольших концентраций хрома (примерно до 15 ат. %) наблюдается некоторое возрастание среднего магнитного момента атомов железа, которое затем сменяется монотонным убыванием – этот факт очень хорошо согласуется с экспериментом. Во-вторых, в указанной области резко возрастает магнитный момент на самих атомах хрома.

Средний магнитный момент атомов хрома на малых концентрациях (1,85 ат. %) повторяет экспериментальную тенденцию к возрастанию, обнаруженную Кайзаром и Паретте [25]. Появление довольно значительного по величине магнитного момента на атоме хрома не является удивительным. Как уже отмечалось выше, проведенные нами и имеющиеся в литературе расчеты обнаружили, что одиночная примесь хрома ориентирует свой магнитный момент антипараллельно моментам атомов железа, причем появление атома хрома вызывает возмущение магнитной структуры в обширной области решетки железа, окружающей атом. Вероятно, поэтому энергия магнитного (антиферромагнитного) взаимодействия железа и одиночного атома хрома оказывается высокой, и это приводит, в частности, к повышению точки Кюри. Однако появление второго атома хрома сначала в далеком, а затем все более близком окружении атома хрома приводит к нарушению антиферромагнитного упорядочения атомов Fe и Cr. Это приводит к росту энергии, поэтому атомы хрома начинают эффективно отталкиваться, что приводит к положительному знаку энергии смешения. Отметим, что вновь, как и в системе Fe-Mn, аномальное изменение энергии смешения в системе «железо-хром» обусловлено сильным возмущением магнитной структуры α -железа при очень малой концентрации примеси.

Если для ОЦК растворов существуют обширные термодинамические данные [10], которые, в общем, согласуются с результатами первопринципных расчетов для 0 К, то для ГЦК сплавов экспериментальные результаты практически отсутствуют, а все оценки получены косвенным методом на основе анализа $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ равновесия в этой системе. Например, согласно расчетам Кирхнера [26]:

$$A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = 13100 - 31,82 \cdot T + 2,748 \cdot T \ln T, \text{ Дж/моль}, \quad (8)$$

откуда для 0 К получаем положительное значение $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = 13,1$ кДж/моль, что означает склонность данных растворов к расслоению.

Полученные данные для энергии смешения γ -сплавов приведены на рис. 7. Энергия смешения оказалась отрицательной, и этот результат резко расходится даже по знаку с термодинамическими данными [26, 28]. Результаты расчета аппроксимированы на рис. 7 уравнением

$$E_{\text{см}}^{\gamma} = -27500 \cdot x(1-x), \text{ Дж/моль}, \quad (9)$$

из которого следует, что ГЦК растворы системы Fe-Cr близки к регулярным, причем обладают большой по модулю и отрицательной по знаку энергией взаимообмена $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = -27,5$ кДж/моль. В растворах такого типа действительно должны проявляться тенденции к упорядочению.

Второе очень значительное расхождение между принятыми для ГЦК растворов термодинамическими функциями [28, 29, 26] и результатами расчетов проявилось в оценке величины энер-

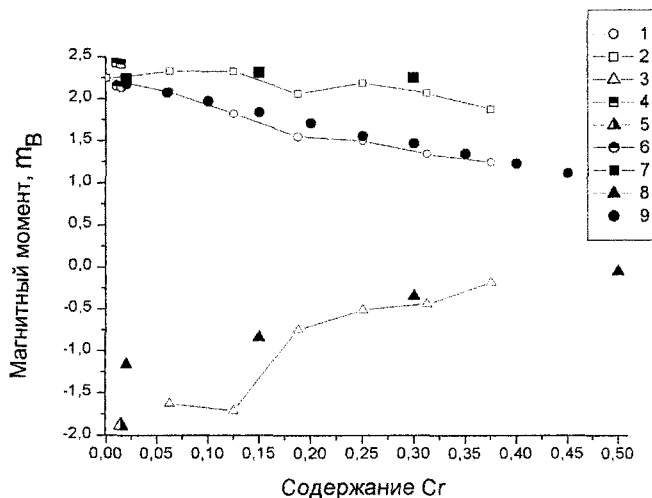


Рис. 6. Рассчитанные методом FP-LAPW (линии с незаполненными символами) и экспериментально измеренные (линии с закрашенными символами) магнитные моменты в системе Fe-Cr как функция содержания хрома: 1, 6, 9 – средний магнитный момент сплава; 2, 4, 7 – средний момент на атомах Fe; 3, 5, 8 – средний магнитный момент на атомах Cr. (7, 8, 9 – данные работы [24]; 4, 5, 6 – данные работы [25])

гии ГЦК-хрома ${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma}$ и соответственно разности ${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma} - {}^{\circ}E_{Cr}^{\alpha} = \Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha}$. По данным [29, 30, 26], $\Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha} = 670; 1920$ и $10\,460$ Дж/моль соответственно.

Наши расчеты показали, что при 0 К

$${}^{\circ}E_{Cr}^{\gamma} - {}^{\circ}E_{Cr}^{\alpha} = 27,3 \text{ мРб/атом} = 35\,800 \text{ Дж/моль},$$

и этот результат подтвержден аналогичными первопринципными расчетами в работах [11] и [31], где были получены соответственно значения 28,4 и 32 мРб/атом. Среднее значение по результатам трех расчетов составляет

$$\Delta^{\circ}E_{Cr}^{\gamma-\alpha} = 29,23 \text{ мРб/атом} = 38\,530 \text{ Дж/моль}. \quad (10)$$

Знаки разности энергий, полученные в нашем расчете, а также в расчетах Кауфмана и Кирхнера, конечно совпадают, ибо хром имеет ОЦК решетку вплоть до точки плавления, однако по величине полученное нами значение отличается более чем в три раза. Интересно сопоставить энергии смешения ГЦК- и ОЦК-растворов рассматриваемой системы. Энергии взаимобмена у этих фаз, при приблизительно одинаковой по модулю величине, имеют противоположные знаки. ОЦК растворы имеют положительную энергию смешения и поэтому у них приблизительно ниже 800 К наступает расслоение однородного α -твердого раствора на две фазы, обогащенную и обедненную хромом. Напротив, в хромистом аустените должны проявиться эффекты упорядочения. Наша оценка точки Курнакова для γ -сплава с 50 ат. % хрома

дает $T_K = A^{\gamma}/4R \approx 600$ К. Отсюда следует, что в температурно-концентрационной области существования γ -фазы дальний порядок реально возникнуть не может, но эффекты ближнего порядка наблюдаться должны. Возможно, что именно этот эффект возникновения ближнего порядка типа упорядочения в аустените Fe-Cr был обнаружено в мессбауеровском эксперименте [27].

Итак, результаты первопринципных расчетов дают основание заключить, что термодинамическое описание системы Fe-Cr с ГЦК решеткой, принятое в настоящее время, по-видимому, является недостоверным и нуждается в пересмотре.

Система Fe-Ni

Сплавы Fe-Ni уже много лет используются для изучения закономерностей мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения [32], а также аномалий теплового расширения [33]. В работе [32], ставшей классической, Кауфман и Коэн обобщили все имевшиеся в то время термодинамические данные о системе Fe-Ni (теплоёмкости, теплоты превращения, температуры T_0) и на этой основе получили уравнения температурной зависимости термодинамических параметров для этой системы:

$$\begin{aligned} \Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha-\gamma} &= 5029 - 11,0 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,44 \cdot 10^{-6} T^3; \\ \Delta^{\circ}G_{Ni}^{\alpha-\gamma} &= -15\,481 + 2,966 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,363 \cdot 10^{-6} T^3; \\ A^{\gamma} - A^{\alpha} &= 15\,062 + 2,427 T(1 - \ln T), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (11)$$

Наши расчёты, относящиеся к 0 К, дали существенно иные значения: $\Delta G_{Fe}^{\alpha-\gamma}(0) = 5,30$ мРб/атом = 6985 Дж/моль и $\Delta G_{Ni}^{\alpha-\gamma}(0) = -7,50$ мРб/атом = -9820 Дж/моль, которые, однако, не столь сильно отличаются от значений (11) при 0 К, как для сплавов Fe-Cr.

Зависимость энергии смешения компонентов для ГЦК твёрдых растворов от концентрации никеля представлена на рис. 8. Энергия смешения изменяет свой знак вблизи $x_{Ni} = 0,5$. Такое поведение $E_{см}^{\gamma}$ в значительной мере обусловлено изменением характера магнитного взаимодей-

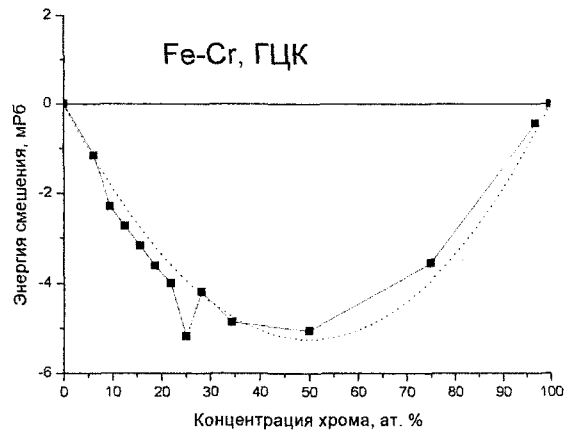


Рис. 7. Зависимость энергии смешения ГЦК-сплавов системы Fe-Cr от содержания хрома: сплошная линия – результаты расчета, пунктир – аппроксимация зависимостью

$$E_{см}^{\gamma} = -21 \cdot x(1-x) \text{ мРб/атом}$$

вия от ферромагнитного ($x_{Ni} > 0,25$) до антиферромагнитного ($x_{Ni} < 0,25$), что отражает концентрационная зависимость среднего магнитного момента на атом (рис. 10).

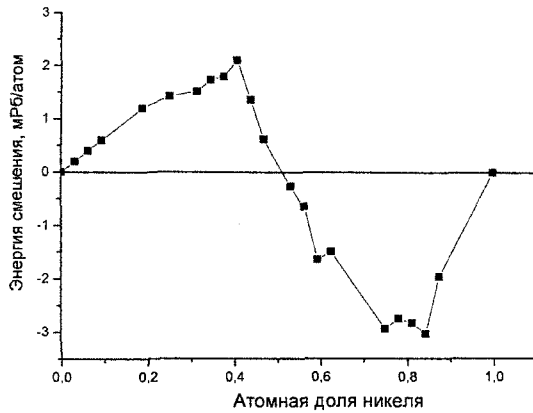


Рис. 8. Концентрационная зависимость энергии смешения ГЦК-растворов Fe-Ni

Энергии смешения для ОЦК растворов рассчитаны нами до концентрации $x = 0,32$ (рис. 9). Как и в случае ГЦК растворов, $E_{см}^{\alpha}$ имеют положительный знак, а по величине ненамного превышают $E_{см}^{\gamma}$. Следовательно, как γ -, так и α -сплавы Fe-Ni склонны к расслоению. Косвенным подтверждением знака $E_{см}^{\alpha}$ служит значительное положительное отклонение концентрационного хода параметра решётки α -сплавов от закона Вегарда [34].

Рассчитанные значения индивидуальных магнитных моментов атомов компонентов μ и средних величин $\bar{\mu}$ в ОЦК растворе даны на рис. 10. Магнитный момент атомов железа ненамного возрастает, а атомов никеля убывает с увеличением содержания никеля. Для нестабильной ОЦК решётки никеля наши расчеты дают параметр решётки 2,805 Å и магнитный момент 0,54 μ_B , причём ферромагнитная ориентация более устойчива, чем антиферромагнитная.

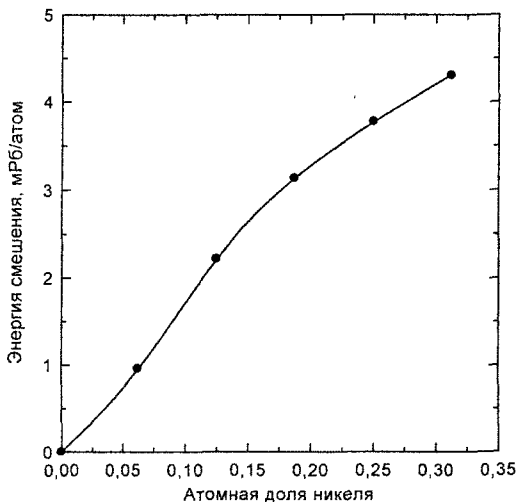


Рис. 9. Концентрационная зависимость энергии смешения ОЦК-растворов

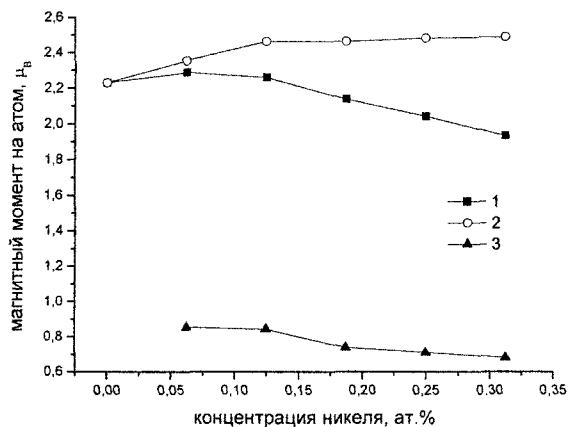


Рис. 10. Результаты расчёта атомных магнитных моментов в ОЦК сплавах системы Fe-Ni: 1 – средний момент на атом сплава; 2 – момент на атомах Fe; 3 – момент на атомах Ni

Поэтому возможно, что при концентрациях $x > 0,32$ снижение магнитного момента атомов никеля будет продолжаться. Средний магнитный момент на атом, пропорциональный намагниченности, обнаруживает слабый максимум вблизи $x = 0,15$. Экспериментальные данные по намагниченности подтверждают этот результат. Имеются данные о том, что добавки никеля снижают

точку Кюри α -железа, поэтому положительный знак энергии смешения у ОЦК сплавов обусловлен уменьшением энергии магнитного взаимодействия при возрастании концентрации никеля.

Выводы

1. Проведено первопринципное моделирование энергии смешения ОЦК и ГЦК неупорядоченных бинарных сплавов системы Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Ni методами ЛМТО и полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн. Показано, что расчетный метод позволяет получить достаточно точные результаты для энергии смешения (погрешность порядка $\pm 0,5$ мРб/атом), которые не в состоянии обеспечить ни один термохимический метод.

2. Исследована магнитная и электронная структура указанных сплавов. Построены концентрационные зависимости магнитных моментов на атомах примесного элемента и железа, а также среднего момента сплава.

3. Показано, что при 0 К твердые растворы марганца в ГЦК- и ОЦК-железе близки по поведению к регулярным растворам, но имеют разные по величине и знаку энергии взаимообмена и соответственно энергии смешения: $A_{Fe-Mn}^{\gamma} = -15,5$ кДж/моль, $A_{Fe-Mn}^{\alpha} = +23,7$ кДж/моль. Можно утверждать, что ГЦК растворы склонны к упорядочению, тогда как ОЦК растворы – к расслоению.

4. Для α -твердых растворов Fe–Mn вблизи 1,5 % Mn имеется термодинамическая аномалия – изменение концентрационной зависимости энергии смешения, обусловленная переориентацией магнитных моментов атомов марганца.

5. Показано, что энергия смешения ОЦК сплавов Fe–Cr меняет знак с отрицательного на положительный при увеличении концентрации хрома выше 10 ат. %. Эффект смены знака энергии смешения связан со спецификой обменного взаимодействия атомов железа и хрома: при малом содержании атомов хрома, последние ориентируют свой спин антиферромагнитно спином атомов железа. Именно этой ситуации соответствует отрицательный знак энергии смешения.

6. Установлено, что ГЦК сплавы Fe–Cr характеризуются при 0 К отрицательной энергией взаимообмена атомов Fe и Cr: $A_{Fe-Cr}^{\gamma} = -27,5$ кДж/моль, а энергия смешения имеет концентрационную зависимость $E_{см} = -27,5x(1-x)$ кДж/моль, характерную для регулярных растворов. Разность энергий ГЦК- и ОЦК-хрома при 0 К составляет согласно нашим расчетам 35,8 кДж/моль, что близко к результатам уже опубликованных исследований: 37,2 кДж/моль и 42,0 кДж/моль.

7. Энергия смешения Fe и Ni в ГЦК растворах при 0 К сложным образом изменяется в зависимости от концентрации никеля x . При возрастании x энергия смешения $E_{см}^{\gamma}$ проходит через максимум, пересекает нулевое значение и проходит через минимум в области отрицательных значений.

8. Энергия смешения ОЦК сплавов Fe–Ni, рассчитанная в интервале $x = 0 \dots 0,32$, положительна, что означает склонность таких сплавов к расслоению.

Литература

1. Hafner, J. Interplay between atomic and electronic structure in metallic glasses: a first principles investigation / J. Hafner, S.S. Jaswal // J. Phys. F: Met. Phys. – 1988. – V. 18, № 1. – L1–L8.
2. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 391 с.
3. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – 100 с.
4. Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 1. – P. 167–174.
5. Hillert, M. Gibbs Energy of Solid Solutions of C, Cr, Mn, Mo and Ni in Fe / M. Hillert, M. Waldenström // Scand. J. Metallurgy. – 1977. – V. 6. – P. 211–218.
6. Dew-Hughes, D. Ternary Phase Diagrams of the Manganese–Titanium–Iron and the Aluminium–Iron Systems: a comparison of Computer Calculations with Experiment / Dew-Hughes, D., L. Kaufman // CALPHAD. – 1979. – V. 3, № 3. – P. 171.

7. Benz, R. Thermodynamics of the Fe–Mn–C System from Solid State EMF Measurements / R. Benz // *Met. Trans.* – 1974. – V. 5, № 10. – P. 2217–2219.
8. Kralik, F. Thermodynamicka analyza tuheho roztoku Fe–Mn / F. Kralik // *Kovove Materialy, Rocnik IV.* – № 3. – P. 201–203.
9. Srivastava, K.K. The Alpha-Gamma Phase Boundaries and the T_0 Line for Fe–Mn Alloys / K.K. Srivastava, J.S. Kirkaldy // *Metall. Trans.* – 1982. – V. 13a. – P. 2113–2119.
10. 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.
11. Olsson, P. *Ab initio* formation energies of Fe–Cr alloys / P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // *Journal of Nuclear Materials.* – 2003. – V. 321. – P. 84–90.
12. Andersen, O.K. Linear methods in band theory / O.K. Andersen // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12. – P. 3060–3083.
13. Almladh, C.-O. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues / C.-O. Almladh, U. von Barth // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 3231–3244.
14. Bratkovsky, A.M. On the calculation of combined corrections in the LMTO method / A.M. Bratkovsky, S.Y. Savrasov // *J. Comp. Phys.* – 1990. – V. 88. – P. 243–249.
15. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов / Л.И. Миркин. – М.: Машиностроение, 1979. – С. 95–99.
16. Collins, M.F. The magnetic moment distribution around transition element impurities in iron and nickel / M.F. Collins, G.G. Low // *Proc. Roy. Soc.* – 1965. – V. 86. – P. 535–548.
17. Child, H.R. Temperature dependence of the magnetic-moment distribution around impurities in iron / H.R. Child, J.W. Cable // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 227–235.
18. Radhakrishna, P. Environmental effects in iron-manganese alloys / P. Radhakrishna, F. Livet // *Solid State Commun.* – 1978. – V. 25. – P. 597.
19. Kajzar, F. Magnetic-moment distribution and environmental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr, and Mn impurities / F. Kajzar, G. Parette // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 22. – P. 5471–5481.
20. Kulikov, N.I. Spin polarization of disordered Fe–Cr and Fe–Mn alloys / N.I. Kulikov, C. Demangeat // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 3533–3542.
21. Mezei, F. / F. Mezei; edited by R.M. Moon (National Technical Information Service, Springfield // in Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee, June 6–10. – 1976. – V. II. – P. 670.
22. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 656 с.
23. Mossbauer spectroscopy of thermal and radiation accelerated segregation in binary Fe–Cr alloys / V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev, A.G. Mukoseev *et al.* // *Proceedings of Russian Academy of Science phys. ser.* – 2001. – V. 65, № 7. – P. 1010–1015 (in Russian); Filippova, N.P. Mössbauer Study Of Irradiation-Accelerated Short-Range Ordering In Binary Fe–Cr Alloys / N.P. Filippova, V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev // *Phys. Met. Metallogr.* – 2000. – V. 90(2). – P. 145–152.
24. Aldred, A.T. Ferromagnetism in Iron-Chromium Alloys. I. Bulk magnetization measurements / A.T. Aldred // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 14. – P. 219–227.
25. Kajzar, F. Magnetic-moment distribution and environmental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr, and Mn impurities / F. Kajzar, G. Parette // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 22. – P. 5471–5481.
26. Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // *Met. Trans.* – 1973. – V. 4, № 1. – P. 167–174.
27. Кораблев, В.А. Распределение атомов хрома в твердом растворе на основе железа после мартенситного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения / В.А. Кораблев, А.И. Кабес, Т.Д. Накорнеева // *Термическая обработка и физика металлов: сб. науч. тр.* – Свердловск: УПИ, 1987. – Вып. 12. – С. 36–40.
28. Kaufman, L. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / Kaufman, L., H. Nesor // *Zeitschrift fur Metallkunde.* – 1973. – V. 64. – P. 249.
29. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – 100 с.
30. Bredis, I.F. Formation of HCP and BCC Phases in Austenitic Iron Alloys / I.F. Bredis, L. Kaufman // *Met. Trans.* – 1971. – Т. 2, № 9. – P. 2359–2362.

31. *Ab initio* calculation of elastic and magnetic properties of Fe, Co, Ni and Cr crystals under isotropic deformation / M. Cerny, J. Pokluda, M. Sob *et al.* // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 035116.

32. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. – М.: Metallurgizdat, 1961. – Вып. IV. – С. 192–289. (Kaufman, L. Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations / L. Kaufman, M. Cohen // Progress in Metal Physics VII. – Pergamon Press, 1958).

33. Белов, К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках / К.П. Белов. – М.: Гостехиздат, 1957. – 279 с.

34. Zwell, L. Lattice Parameter of Ferritic and Martensitic Fe–Ni Alloys / L. Zwell, D.E. Carnahan, G.R. Speich // Met. Trans. – 1970. – V. 1, № 4. – P. 1007–1009.

Поступила в редакцию 16 ноября 2010 г.

FIRST PRINCIPLES OF CALCULATION OF THE ENERGY OF MIXING AND MAGNETIC MOMENTS OF COMPONENTS OF ALLOYS Fe–Mn, Fe–Cr AND Fe–Ni WITH BCC AND FCC LATTICES

The concentration dependence of mixing energy and magnetic moments on the atoms of components in fcc and bcc solid substitution solutions of manganese, chromium and nickel in iron. It was established that mixing energy in the α - and γ -solutions not only have different values, but also the sign. It is shown that for α -solid solution near 10 % Cr and 1,5 % Mn there is thermodynamic anomaly - changing the concentration dependence of the mixing energy.

Keywords : Mixing energy, Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni alloys, *ab initio* calculations.

Mirzoev Alexander Aminulaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Мирзоев Александр Аминулаевич – профессор, доктор физико-математических наук, кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

Yalalov Marsel Mindiyarovich is Cand. Sc (Physics and Mathematics), Web Programmer of «Expert Rembyttekhnika» Company, Chelyabinsk.

Ялалов Марсель Миндиярович – кандидат физико-математических наук, веб-программист компании «Эксперт-Рембыттехника», г. Челябинск.

Mirzaev Jhalal Aminulovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, South Ural State University.

Мирзаев Джалал Аминулович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела, Южно-Уральский государственный университет.