

РАСЧЕТЫ БИНОДАЛЕЙ И СПИНОДАЛЕЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ РАЗЛИЧНЫМИ СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ К СПЛАВАМ ЖЕЛЕЗО–МЕДЬ–МАРГАНЕЦ

В. Г. Вакс^{a,b}, И. А. Журавлев^{a,b}, К. Ю. Хромов^{a,b}*

*^a Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

*^b Московский физико-технический институт (государственный университет)
117303, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 апреля 2010 г.

Предложено обобщение приближения парных кластеров в теории неупорядоченных систем на многокомпонентные сплавы. Показано, что результаты расчетов границ равновесия фаз (бинодалей) в приближении среднего поля, используемом в стандартных вычислениях фазовых диаграмм методом CALPHAD, для разбавленных сплавов совпадают с точными, однако расчеты этими методами границ области устойчивости относительно распада сплава (спинодалей) приводят к большим ошибкам. В то же время в приближении парных кластеров описание всех статистических свойств, включая бинодали и спинодали, для разбавленных сплавов оказывается точным. Развитые методы иллюстрируются на примере тройных сплавов железо–медь–марганец.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования фазовых превращений распада многокомпонентных сплавов привлекают большой интерес, прежде всего, в связи с важностью понимания термодинамики и кинетики таких превращений для технических приложений. Для расчетов кривых равновесия фаз (бинодалей) в таких сплавах используется, как правило, феноменологический метод CALPHAD, в котором выражение для энергии интерполируется полиномами от концентраций различных компонентов сплава с эмпирическими коэффициентами, а для описания энтропии используется модель идеального раствора, см., например, [1]. С точки зрения статистического описания, эти выражения соответствуют простейшему приближению среднего поля (mean-field approximation, MFA), в котором корреляции в расположении атомов не учитываются, а выражение для энергии получается из исходного конфигурационного гамильтониана сплава заменой каждого оператора заполнения узла i кристаллической решетки атомом сорта α , $n_{\alpha i}$, на его

среднее значение, т. е. парциальную концентрацию $c_{\alpha} = \langle n_{\alpha i} \rangle$, см., например, [2, 3]. В применениях выражений CALPHAD к исследованиям кинетики фазовых превращений (использующих так называемый метод фазовых полей) эффекты неоднородности описываются добавлением к функционалу свободной энергии членов, квадратичных по градиентам концентраций, типа используемых в функционалах Гинзбурга–Ландау [4] или Кана–Хильярда [5], а эволюция локальных концентраций описывается феноменологическими уравнениями релаксации к минимуму свободной энергии. При этом, поскольку параметры CALPHAD-выражений для свободной энергии подгоняются к экспериментально наблюдаемым бинодалям, принято думать, что использование этих выражений в уравнениях метода фазовых полей может хорошо описывать также и кинетику фазовых превращений [6, 7].

В то же время опыт имеющихся микроскопических исследований распада сплавов как более точными статистическими методами, чем простое MFA [8], так и с помощью моделирования Монте-Карло [9] показывает, что для многих реальных сплавов, в част-

*E-mail: vaks@mbslab.kiae.ru

ности сплавов железо–медь, составляющих основу ряда технически важных сталей [10–13], использование CALPHAD-выражений для свободной энергии может качественно неверно описывать кинетику распада, даже если бинодали описываются достаточно точно. Это связано с тем, что энергии конфигурационных взаимодействий v_{ij} в этих сплавах существенно превышают температуру исследуемых процессов T . При таких T степень корреляции в расположении атомов растет как $\exp(|v_{ij}|/T)$ и приближение MFA, фактически используемое в CALPHAD, становится неприменимым [14]. При этом положение бинодалей, как показано ниже, оказывается малочувствительным к корреляционным эффектам, по крайней мере, в разбавленных сплавах. Поэтому результаты MFA и CALPHAD для бинодалей могут быть верными даже при относительно низких температурах, при которых отношения v_{ij}/T не малы. Это может объяснять известные успехи CALPHAD в описании фазовых диаграмм реальных сплавов.

Однако кинетические характеристики, в частности, положение спинодалей, т. е. поверхностей в пространстве концентраций c_α (в бинарном сплаве — спинодальных кривых $c = c_s(T)$), которые определяют границы устойчивости однородного сплава относительно распада, уже сильно зависят от степени корреляций. Ниже показано, что при немалых v_{ij}/T расчеты спинодалей методами MFA или CALPHAD существенно завышают концентрации спинодалей $c_s(T)$. В то же время тип эволюции микроструктуры при распаде закаленного сплава существенно зависит от того, как расположено начальное состояние этого сплава в фазовом пространстве (c, T) относительно спинодали, т. е. является ли это состояние метастабильным или локально неустойчивым.

Для метастабильных состояний с $c < c_s$ распад происходит в основном по механизму возникновения и роста отдельных зародышей, в то время как для спинодального распада при $c > c_s$ типично развитие в сплаве концентрационных волн возрастающей амплитуды с большой вероятностью их коалесценции и другими особенностями, обсуждавшимися рядом авторов [15–17]. Поэтому большие ошибки в расчетах положения спинодалей методом CALPHAD могут приводить к сильному искажению типа микроструктурной эволюции при теоретическом описании распада сплавов.

Таким образом, разработка теоретически последовательных методов расчета бинодалей и спинодалей для многокомпонентных сплавов кажется весьма актуальной. Эти методы могут также позволить развить и более адекватное, чем CALPHAD, феноме-

нологическое описание термодинамических потенциалов, которое допускало бы их использование также и в кинетических расчетах типа расчетов методом фазовых полей.

Для учета корреляционных эффектов в статистической теории сплавов используются различные кластерные приближения, простейшим из которых является приближение парных кластеров (pair-cluster approximation, PCA), см., например, [14]. Как отмечено в работе [8] и ниже, это приближение аналогично точному учету первого члена разложения по степеням плотности в теории неидеальных газов (см., например, [18]), так что для разбавленных сплавов результаты PCA становятся точными. Сравнение с имеющимися расчетами методом Монте-Карло показывает, что точность PCA обычно остается высокой также и при немалых концентрациях [8, 19]. Было также показано, что PCA можно последовательно использовать и в теории эволюции неравновесных сплавов [3, 8], что может дать основу для исследований кинетики фазовых превращений полностью методом *ab initio*.

Ранее [3, 8, 19] PCA применялось только к бинарным сплавам, хотя отмечалось [14], что метод допускает обобщения и на более важные для приложений многокомпонентные сплавы. Настоящая работа посвящена развитию таких обобщений. Мы выводим явные выражения PCA для термодинамических потенциалов как однородных, так и неоднородных многокомпонентных сплавов и соответствующие им уравнения для бинодалей и спинодалей как в случае чисто парных, так и при наличии непарных, многочастичных взаимодействий. При этом вклады непарных взаимодействий рассматриваются на основе термодинамической теории возмущений относительно сплава с чисто парными взаимодействиями, трактуемого в PCA. Общие результаты иллюстрируются на примере тройных сплавов железо–медь–марганец, привлекающих интерес в связи со многими приложениями, в частности, в атомной энергетике [10–13].

В разд. 2 иллюстрируются различия в проявлении корреляционных эффектов для бинодалей и спинодалей на относительно простом примере бинарного сплава с парным взаимодействием. Общие выражения PCA для термодинамических потенциалов в неоднородных многокомпонентных сплавах как с парным, так и с непарным взаимодействием выведены в разд. 3, а в разд. 4 эти выражения приведены для однородных сплавов. В разд. 5 приводятся уравнения бинодалей и спинодалей в многокомпонентных сплавах с иллюстрацией общих результатов на примере тройного сплава. В разд. 6 оцени-

ваются значения эффективных конфигурационных взаимодействий в ОЦК-сплавах Fe–Cu–Mn с использованием оценок как методом CALPHAD [1], так и имеющихся расчетов *ab initio* [9, 20]. В разд. 7 эти оценки взаимодействий использованы для расчетов бинодалей и спинодалей в сплавах Fe–Cu–Mn методами РСА и MFA–CALPHAD при нескольких температурах, типичных для приложений. Основные выводы приводятся в Заключение.

2. БИНОДАЛИ И СПИНОДАЛИ В БИНАРНОМ СПЛАВЕ С ПАРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

В этом разделе иллюстрируются указанные выше различия в проявлении корреляционных эффектов в бинодалях и спинодалях на примере бинарного сплава A_cB_{1-c} с парным взаимодействием, для которого конфигурационный гамильтониан дается выражением

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} n_i n_j. \quad (1)$$

Здесь оператор заполнения $n_i = n_{A_i}$ равен единице, если узел решетки i занят атомом сорта А, и нулю, если атомом В, а $v_{ij} = v(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, есть эффективное взаимодействие между атомами в узлах i и j с координатами \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j . В рассматриваемых бездефектных кристаллических решетках это взаимодействие имеет одно и то же значение v_n для всех относительных расстояний $(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, которые принадлежат данной координационной сфере n .

Будем рассматривать однородные неупорядоченные сплавы с постоянной концентрацией $c = \langle n_i \rangle$. При этом выражения для свободной энергии на один узел f , ее производной $\lambda = \partial f / \partial c$ и термодинамического потенциала большого канонического распределения на один узел $\Omega = f + \lambda c$ удобно записывать, выделяя вклады, которые соответствуют идеальному раствору и отмечаются ниже индексом «0», и вклады взаимодействий с индексом «*int*»:

$$f = f_0 + f_{int}, \quad \lambda = \lambda_0 + \lambda_{int}, \quad \Omega = \Omega_0 + \Omega_{int}. \quad (2)$$

В разд. 4 показано, что величины λ и Ω просто связаны с химическими потенциалами μ атомов А и В: $\lambda = \mu_A - \mu_B$, $\Omega = \mu_B$. В формулах (2) вклады для идеального раствора даются известными выражениями:

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= T \ln c', & \lambda_0 &= T \ln \frac{c}{c'}, \\ f_0 &= T(c \ln c + c' \ln c'), \end{aligned} \quad (3)$$

где $c' = (1 - c)$ есть концентрация атомов матрицы, а вид вкладов взаимодействий f_{int} , λ_{int} и Ω_{int} зависит от используемого приближения. Для упрощения обозначений в этих вкладах мы будем опускать индекс «*int*», указывая только приближение, например: $\Omega_{int}^{MFA} \equiv \Omega^{MFA}$ и т. п. Тогда в простейшем приближении MFA имеем для неупорядоченного бинарного сплава:

$$\begin{aligned} \Omega^{MFA} &= -V_0 c^2 / 2, & \lambda^{MFA} &= V_0 c, \\ f^{MFA} &= V_0 c^2 / 2, \end{aligned} \quad (4)$$

где константа V_0 выражается через взаимодействия v_{ij} или v_n и координационные числа z_n в n -й координационной сфере так:

$$V_0 = \sum_j v_{ij} = \sum_n z_n v_n. \quad (5)$$

В приближении РСА, конфигурационные вклады в термодинамику неупорядоченного сплава имеют вид [3, 19]

$$\begin{aligned} \Omega^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{n=1} z_n \tilde{\Omega}_n, & \lambda^{PCA} &= \sum_{n=1} z_n \tilde{\lambda}_n, \\ f^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{n=1} z_n \varphi_n, \end{aligned} \quad (6)$$

где величины $\tilde{\Omega}_n$, $\tilde{\lambda}_n$ и φ_n даются такими выражениями:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_n &= -T \ln(1 - g_n c^2), & \tilde{\lambda}_n &= T \ln(1 - g_n c), \\ \varphi_n &= \tilde{\Omega}_n + 2c \tilde{\lambda}_n, & g_n &= 2f_n / (R_n + 1 + 2c f_n), \\ R_n &= (1 + 4cc' f_n)^{1/2}, & f_n &= \exp(-\beta v_n) - 1, \end{aligned} \quad (7)$$

и $\beta = 1/T$.

Как обсуждалось в работе [14], РСА полностью учитывает парные корреляции в расположении атомов и пренебрегает только многочастичными корреляциями. Поэтому в пределе разбавленных сплавов, $c \rightarrow 0$, выражения (6) и (7) становятся точными. В частности, выражение для свободной энергии в (6) в этом пределе принимает вид

$$f^{PCA} \Big|_{c \rightarrow 0} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1} z_n f_n c^2, \quad (8)$$

что для рассматриваемой дискретной решетки есть точный аналог первого члена вириального разложения по степеням плотности (в нашем случае, по степеням c) в обычной теории «слабонеидеальных» газов [18]. Отметим также, что в случае слабых взаимодействий, $v_n \ll T$, функции Майера f_n в (7) переходят в $(-\beta v_n)$ и выражения РСА (6) переходят

в результаты МФА (4). Но как отмечено выше, реальным ситуациям обычно соответствуют немалые значения $\beta|v_n| \gtrsim 1$, и тогда результаты РСА (6) и МФА (4) заметно различаются.

Распадающимся сплавам соответствует преобладание во взаимодействиях притяжения, т. е. отрицательные значения V_0 в (4). Равновесию фаз (т. е. бинодали) при этом соответствует равенство химических потенциалов атомов А и В в обеих фазах, 1 и 2, что, как отмечено выше, эквивалентно условиям равенства величин λ и Ω в (2):

$$\lambda_1(c_1) = \lambda_2(c_2), \quad \Omega_1(c_1) = \Omega_2(c_2). \quad (9)$$

Поскольку гамильтониан парных взаимодействий (1) фактически симметричен относительно атомов А и В (замена в (1) произведений $n_i n_j$ на $n'_i n'_j$ приводит только к сдвигу энергии и химического потенциала на несущественные константы), фазовая диаграмма симметрична относительно замены $c \rightarrow c' = 1 - c$. Поэтому значение c_2 в уравнениях (9) равно $c'_1 = 1 - c_1$, и для нахождения $c_1 = c$ получается одно уравнение, которое с учетом равенств (2) и (3) можно записать как

$$\ln \frac{c}{c'} = \frac{\beta}{2} [\lambda_{int}(c') - \lambda_{int}(c)]. \quad (10)$$

Подставляя в (10) выражения λ_{int} в МФА (4) и в РСА (6), получаем общие уравнения для бинодалей в МФА и в РСА:

$$(c/c')_{MFA} = \exp[\beta V_0(c' - c)/2], \quad (11)$$

$$(c/c')_{PCA} = \exp \left\{ \sum_n \frac{z_n}{2} \ln \left[\frac{1 - c' g_n(c')}{1 - c g_n(c)} \right] \right\}. \quad (12)$$

Для разбавленных сплавов, в которых бинодальные значения $c = c_b$ (т. е. пределы растворимости) малы, что соответствует невысоким температурам $T \ll |V_0|/2$, правые части уравнений (11) и (12) можно разложить по степеням концентрации c . Согласно уравнениям (7), отношение в квадратных скобках в (12) при этом переходит в $\exp(\beta v_n)$ и уравнения МФА (11) и РСА (12) дают совпадающие значения предела растворимости c_b :

$$c_b^{MFA} = c_b^{PCA} = \exp \left(\frac{\beta V_0}{2} \right) = \exp \left(-\frac{\beta |V_0|}{2} \right). \quad (13)$$

Здесь V_0 — то же, что в (5), и последнее выражение приведено для того, чтобы подчеркнуть отрицательность рассматриваемых значений V_0 .

Обсудим теперь уравнения спинодалей, т. е. кривых $c = c_s(T)$ в плоскости (c, T) , которые ограничивают область неустойчивости однородного сплава. Эта область соответствует отрицательной кривизне свободной энергии $f(c)$ [5, 16], так что уравнение спинодали имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c=c_s} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial c} \right)_{c=c_s} = 0. \quad (14)$$

В МФА это уравнение выписать просто, используя выражения (2)–(4):

$$(1/c'_s)^{MFA} = -\beta V_0. \quad (15)$$

В РСА явные выражения производных в уравнении (14) для рассматриваемых неупорядоченных сплавов можно получить из общих выражений для произвольно упорядоченных сплавов, даваемых формулами (32) и (35) в [21], если положить в этих формулах все параметры порядка равными нулю:

$$\left(\frac{1}{cc'} \right)_s^{PCA} = \sum_n \frac{z_n f_n}{R_n} \left[\frac{1 - 4f_n cc'}{(R_n + 1)^2} \right], \quad (16)$$

где f_n и R_n — те же, что в (7).

При низких температурах $T \ll (-V_0)/2$ из уравнений (15) и (16) получаем

$$c_s^{MFA} = -T/V_0, \quad (17)$$

$$c_s^{PCA} = \left(\sum_n z_n f_n \right)^{-1} = \left\{ \sum_n z_n [\exp(-\beta v_n) - 1] \right\}^{-1}. \quad (18)$$

Таким образом, при низких T концентрация на спинодали $c_s(T)$ в МФА убывает с температурой линейно, а в РСА эта концентрация с учетом отрицательности существенных значений взаимодействий v_n в (18) уменьшается с температурой экспоненциально, т. е. гораздо быстрее. Поскольку при малых концентрациях результаты РСА, как отмечено выше, становятся точными, выражения (17) и (18) иллюстрируют обсуждавшиеся выше большие ошибки приближений МФА-CALPHAD в расчетах спинодалей при невысоких $T \lesssim |v_n|$, характерных для процессов распада реальных сплавов.

3. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ РСА ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ НЕОДНОРОДНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

В этом разделе будут использоваться обозначения и результаты работ [2, 8, 14]. Рассматривается сплав замещения, содержащий m различных компонентов p . Оператор заполнения узла i атомом сорта p (равный единице, если этот узел занят атомом сорта p , и нулю в других случаях) обозначается, как n_{pi} . При каждом i эти операторы удовлетворяют тождеству $\sum_p n_{pi} = 1$, так что только $(m - 1)$ из них независимы. Эти независимые компоненты обозначаем греческими индексами: $p = \alpha \dots \beta$, а исключаемый компонент, в качестве которого в разбавленных сплавах удобно выбирать атомы матрицы, обозначаем индексом h ; при этом

$$n_{hi} = \left(1 - \sum_{\alpha} n_{\alpha i} \right). \quad (19)$$

Конфигурационный гамильтониан сплава, выраженный через независимые операторы $n_{\alpha i}$, можно записать как

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, ij} v_{ij}^{\alpha\beta} n_{\alpha i} n_{\beta j} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma, ijk} v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} n_{\alpha i} n_{\beta j} n_{\gamma k} + \dots, \quad (20)$$

где $v_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}$ — эффективные конфигурационные взаимодействия, связанные с исходными взаимодействиями $V_{i\dots j}^{p\dots q}$ соотношениями типа формул (4) в [2]. Первое слагаемое в (20) соответствует парным взаимодействиям, а остальные непарные взаимодействия будут обозначаться как H_{np} .

В этом разделе мы рассмотрим общий случай неоднородных и неравновесных состояний сплава, которые могут возникать в ходе фазовых превращений. Как показано ранее [3], в обычных условиях, соответствующих отсутствию внешних потоков частиц и энергии, т. е. когда сплав является замкнутой, а не «открытой» статистической системой, его эволюцию можно описывать методом обобщенного распределения Гиббса [2, 8]. Приведем обобщения основных формул этого метода на многокомпонентные сплавы. Вероятность различных конфигураций $P = P\{n_{\alpha i}\}$ определяется выражением, аналогичным распределению Гиббса для однородных сплавов:

$$P = \exp \left[\beta \left(\Omega_g + \sum_{\alpha i} \lambda_{\alpha i} n_{\alpha i} - H \right) \right]. \quad (21)$$

Здесь параметры $\lambda_{\alpha i}$ (зависящие, вообще говоря, от координат и времени) можно называть «химическими потенциалами узлов» для атомов сорта α ; H — то же, что в (20), а обобщенный термодинамический потенциал Ω_g определяется нормировкой:

$$\Omega_g = -T \ln \sum_{\{n_{\alpha i}\}} \exp \left[\beta \left(\sum_{\alpha i} \lambda_{\alpha i} n_{\alpha i} - H \right) \right]. \quad (22)$$

Среднее заполнение узла i атомом сорта α , $c_{\alpha i}$ (для краткости называемое ниже «локальной концентрацией»), связано с потенциалом $\Omega_g = \Omega_g\{\lambda_{\alpha i}\}$ соотношением, получающимся дифференцированием равенства (22):

$$c_{\alpha i} = \langle n_{\alpha i} \rangle = -\frac{\partial \Omega_g}{\partial \lambda_{\alpha i}}. \quad (23)$$

Поэтому если определить обобщенную свободную энергию F равенством

$$F = \Omega_g + \sum_{\alpha i} \lambda_{\alpha i} c_{\alpha i}, \quad (24)$$

то химические потенциалы узлов связаны с F соотношением, обобщающим аналогичное соотношение в однородных сплавах:

$$\lambda_{\alpha i} = \frac{\partial F}{\partial c_{\alpha i}}. \quad (25)$$

При использовании термодинамической теории возмущений по непарным взаимодействиям H_{np} полный термодинамический потенциал сплава Ω_g и парциальный химический потенциал узла $\lambda_{\alpha i}$ можно записать так:

$$\Omega_g = \sum_i \Omega_{0i} + \sum_{i < j} \tilde{\Omega}^{ij} + \Omega_g^{np}, \quad (26)$$

$$\lambda_{\alpha i} = \lambda_0^{\alpha i} + \sum_j \tilde{\lambda}_{\alpha i}^{ij} + \lambda_{np}^{\alpha i}.$$

В этих формулах индекс «0», как и в разд. 2, используется для обозначения выражений, соответствующих идеальному раствору, которые в многокомпонентном сплаве имеют вид

$$\Omega_{0i} = T \ln c_{hi}, \quad \lambda_0^{\alpha i} = T \ln \left(\frac{c_{\alpha i}}{c_{hi}} \right), \quad (27)$$

где $c_{hi} = 1 - \sum_{\alpha} c_{\alpha i}$ есть концентрация атомов матрицы. Вторые слагаемые в (26) описывают термодинамические вклады парных взаимодействий, т. е. первого слагаемого в (20), которые будут вычисляться в РСА, а последние члены соответствуют вкладам непарных взаимодействий.

Выражения РСА для вкладов парных взаимодействий в многокомпонентном сплаве можно получить из общих формул (32)–(35) работы [14]; ниже эти выражения выписываются явно. При этом слагаемое $\tilde{\Omega}^{ij}$ в (26) описывает вклад в Ω_g от взаимодействий внутри парного кластера ij и может быть записано так:

$$\tilde{\Omega}^{ij} = -T \ln Z_{ij} - (\Omega_{0i} + \Omega_{0j}) = -T \ln(Z_{ij} c_{hi} c_{hj}). \quad (28)$$

Здесь Z_{ij} есть статистическая сумма парного кластера ij , даваемая выражением

$$Z_{ij} = 1 + \sum_{\alpha} (y_{\alpha i}^{ij} + y_{\alpha j}^{ij}) + \sum_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta}^{ij} y_{\alpha i}^{ij} y_{\beta j}^{ij}, \quad (29)$$

где $e_{ij}^{\alpha\beta}$ есть $\exp(-\beta v_{ij}^{\alpha\beta})$. При этом зависимости «парциальных термодинамических активностей» $y_{\alpha i}^{ij}$ в (29) от локальных концентраций $c_{\alpha i}$ определяются уравнениями самосогласования (29) в [14]:

$$c_{\alpha i} = \frac{\partial \ln Z_{ij}}{\partial \ln y_{\alpha i}^{ij}} = \frac{y_{\alpha i}^{ij}}{Z_{ij}} \left(1 + \sum_{\beta} e_{\alpha\beta}^{ij} y_{\beta j}^{ij} \right), \quad (30)$$

и аналогично для второго узла j кластера ij . Система $2m - 2$ уравнений (30) определяет $2m - 2$ активности $y_{\alpha i}$ и $y_{\alpha j}$ как функции $2m - 2$ локальных концентраций $c_{\alpha i}$ и $c_{\alpha j}$.

Слагаемое $\tilde{\lambda}_{\alpha i}^{ij}$ в (26) есть вклад взаимодействий внутри парного кластера ij в парциальный химический потенциал $\lambda_{\alpha i}$:

$$\tilde{\lambda}_{\alpha i}^{ij} = T \ln \frac{y_{\alpha i}^{ij}}{y_{\alpha i}^0}, \quad (31)$$

где $y_{\alpha i}^{ij}$ — то же, что в уравнениях (29) или (30), а $y_{\alpha i}^0 = c_{\alpha i}/c_{hi}$ есть «термодинамическая активность узла» для идеального раствора.

Рассмотрим теперь вклады непарных взаимодействий Ω_g^{np} и $\lambda_{np}^{\alpha i}$ в (26), сначала в простейшем приближении MFA. Для упрощения формул будем считать, что эти непарные взаимодействия являются тройными, т. е. даются вторым слагаемым в (20): $H_{np} = H_3$, $\Omega_g^{np} = \Omega_{3g}$, $\lambda_{np}^{\alpha i} = \lambda_3^{\alpha i}$; обобщения на случай любых n -частичных взаимодействий будут очевидны. В MFA вклад F_3 этих взаимодействий в полную свободную энергию получается из последнего слагаемого в (20) заменой каждого оператора $n_{\alpha i}$ на концентрацию $c_{\alpha i}$, после чего вклады в парциаль-

ные химические потенциалы узлов $\lambda_3^{\alpha i} = \partial F_3 / \partial c_{\alpha i}$ находятся дифференцированием

$$F_3^{MFA} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma,ijk} v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} c_{\alpha i} c_{\beta j} c_{\gamma k}, \quad (32)$$

$$\lambda_{3,MFA}^{\alpha i} = \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma,jk} (v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + v_{jik}^{\beta\alpha\gamma} + v_{jki}^{\beta\gamma\alpha}) c_{\beta j} c_{\gamma k}.$$

При этом вклад тройных взаимодействий Ω_{3g}^{MFA} в потенциал Ω_g в (26) есть

$$\Omega_{3g}^{MFA} = F_3^{MFA} - \sum_{\alpha i} c_{\alpha i} \lambda_{3,MFA}^{\alpha i} = -2F_3^{MFA}. \quad (33)$$

Заметим, что полученное соотношение $\Omega_{3g}^{MFA} = -2F_3^{MFA}$ для тройных взаимодействий отличается коэффициентом два от аналогичного соотношения MFA для парных взаимодействий: $\Omega_2^{MFA} = -F_2^{MFA}$.

Обсудим теперь трактовку непарных взаимодействий в РСА. При этом мы будем использовать термодинамическую теорию возмущений, согласно которой поправка первого порядка к свободной энергии F от гамильтониана возмущения V есть среднее значение V по невозмущенной функции распределения:

$$F = -T \ln \text{Tr} \exp[-\beta(H_0 + V)] = F_0 + \langle V \rangle_0, \quad (34)$$

где символ $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение с функцией распределения

$$\rho_0 = \exp[\beta(F_0 - H_0)].$$

Возмущением V у нас является непарное взаимодействие H_{np} , даваемое вторым слагаемым в гамильтониане (20). Поэтому соотношение (34) принимает вид

$$F_3 = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma,ijk} v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \langle n_{\alpha i} n_{\beta j} n_{\gamma k} \rangle_0, \quad (35)$$

где невозмущенная функция распределения ρ_0 соответствует парному приближению РСА. При этом произведение трех операторов заполнения $n_{\alpha i}$ в (35) удобно выразить через их средние значения $c_{\alpha i} = \langle n_{\alpha i} \rangle$ и флуктуации $\xi_{\alpha i} = n_{\alpha i} - c_{\alpha i}$, и при усреднении с ρ_0 члены первого и третьего порядков по флуктуациям ξ исчезают:

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha i} n_{\beta j} n_{\gamma k} \rangle &= \langle (c_{\alpha i} + \xi_{\alpha i})(c_{\beta j} + \xi_{\beta j})(c_{\gamma k} + \xi_{\gamma k}) \rangle = \\ &= c_{\alpha i} c_{\beta j} c_{\gamma k} + (c_{\alpha i} \langle \xi_{\beta j} \xi_{\gamma k} \rangle + \\ &\quad + c_{\beta j} \langle \xi_{\gamma k} \xi_{\alpha i} \rangle + c_{\gamma k} \langle \xi_{\alpha i} \xi_{\beta j} \rangle). \end{aligned} \quad (36)$$

После этого свободная энергия $F_3 = F_3^{PCA}$ принимает вид

$$F_3^{PCA} = F_3^{MFA} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma,ijk} (v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + v_{ijk}^{\gamma\alpha\beta} + v_{ijk}^{\alpha\gamma\beta}) \langle \xi_{\alpha i} \xi_{\beta j} \rangle c_{\gamma k}. \quad (37)$$

Здесь первое слагаемое, в котором каждый оператор $n_{\alpha i}$ в (35) заменен своим средним значением $c_{\alpha i}$, соответствует приближению среднего поля и дается выражением F_3^{MFA} в (32). Коррелятор $\langle \xi_{\alpha i} \xi_{\beta j} \rangle$ вычисляется с функцией распределения парного кластера ij , описываемой соотношениями РСА (28)–(31), с помощью которых данный коррелятор можно просто выразить через величины $e_{ij}^{\alpha\beta}$, $y_{\alpha i}^{ij}$ и Z_{ij} в формулах (28)–(31):

$$\langle \xi_{\alpha i} \xi_{\beta j} \rangle = \left(\frac{e_{ij}^{\alpha\beta} y_{\alpha i}^{ij} y_{\beta j}^{ij}}{Z_{ij}} - c_{\alpha i} c_{\beta j} \right) \equiv B_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (38)$$

где через $B_{ij}^{\alpha\beta}$ для краткости обозначено выражение в круглых скобках.

Выражения для вкладов тройных взаимодействий в химические потенциалы узлов, $\lambda_3^{\alpha i} = \partial F_3 / \partial c_{\alpha i}$, можно получить из формулы (37) дифференцированием по локальной концентрации $c_{\alpha i}$:

$$\lambda_{3,PCA}^{\alpha i} = \lambda_{3,MFA}^{\alpha i} + \frac{1}{6} \sum_{\delta\beta\gamma,ljk} (v_{ljk}^{\delta\beta\gamma} + v_{ljk}^{\gamma\delta\beta} + v_{ljk}^{\delta\gamma\beta}) \frac{\partial (B_{lj}^{\delta\beta} c_{\gamma k})}{\partial c_{\alpha i}}. \quad (39)$$

Здесь первый член соответствует выражению МФА (32), а производную от коррелятора $B_{lj}^{\delta\beta}$ можно найти, используя формулы для производных $\partial y_{\alpha i}^{lj} / \partial c_{\beta j}$, которые можно получить дифференцированием по $c_{\beta j}$ обеих частей уравнений (30) так же, как это делается в разд. 4 для однородных сплавов. Однако для неоднородных сплавов получающиеся формулы громоздки и мы будем приводить их только для однородных сплавов.

4. ВЫРАЖЕНИЯ РСА ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОДНОРОДНОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА

Для равновесного однородного сплава все узлы i эквивалентны. Поэтому величины $c_{\alpha i}$ и $y_{\alpha i}$ в уравнениях (21)–(31) не зависят от i : $c_{\alpha i} = c_{\alpha}$, $y_{\alpha i} = y_{\alpha}$, а химические потенциалы узлов $\lambda_{\alpha i}$ одинаковы для

всех i : $\lambda_{\alpha i} = \lambda_{\alpha}$ [2, 3, 8]. При этом вместо полного термодинамического потенциала сплава Ω_g и полной свободной энергии F в уравнениях (22)–(25) удобно рассматривать аналогичные величины Ω и f , отнесенные к одному атому:

$$\Omega = \Omega_g / N, \quad f = F / N = \Omega + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} c_{\alpha}. \quad (40)$$

Здесь N — полное число атомов сплава, $f = f(c_{\alpha})$, и согласно уравнению (25):

$$\lambda_{\alpha} = \partial f / \partial c_{\alpha}. \quad (41)$$

Величины Ω и λ_{α} в уравнениях (40) и (41) просто связаны с парциальными химическими потенциалами μ_h и μ_{α} атомов матрицы и атомов сорта α . Эти химические потенциалы определяются термодинамическими равенствами

$$\mu_h = \partial F / \partial N_h, \quad \mu_{\alpha} = \partial F / \partial N_{\alpha}, \quad (42)$$

где N_h или N_{α} — полное число атомов матрицы или атомов сорта α . Подставляя в равенства (42) соотношения $F = Nf(c_{\alpha})$, $c_{\alpha} = N_{\alpha} / N$, $N = N_h + \sum_{\alpha} N_{\alpha}$ и учитывая уравнение (41), получаем

$$\Omega = \mu_h, \quad \lambda_{\alpha} = \mu_{\alpha} - \mu_h. \quad (43)$$

Таким образом, в соотношениях (40) и (41) величина Ω имеет смысл химического потенциала атомов матрицы, а λ_{α} — разности химических потенциалов атомов сорта α и атомов матрицы.

Приведем явные уравнения для величин Ω и λ_{α} в однородном сплаве. В выражениях (29) взаимодействия $v_{ij}^{\alpha\beta}$ в множителях $e_{ij}^{\alpha\beta}$ зависят только от номера n координационной сферы, которой принадлежит вектор $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ расстояния между узлами i и j , так что эти множители можно записывать как $e_n^{\alpha\beta}$. Поэтому термодинамические вклады $\tilde{\Omega}^{ij}$ и $\tilde{\lambda}_{\alpha i}^{ij}$ в уравнениях (26) зависят только от номера координационной сферы n , и эти уравнения в однородном сплаве сильно упрощаются:

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2} \sum_n z_n \tilde{\Omega}_n + \Omega_3, \quad \Omega_0 = T \ln c_h, \quad (44)$$

$$\lambda_{\alpha} = \lambda_0^{\alpha} + \sum_n z_n \tilde{\lambda}_{n\alpha} + \lambda_{3\alpha}, \quad \lambda_0^{\alpha} = T \ln \frac{c_{\alpha}}{c_h}. \quad (45)$$

В этих уравнениях, так же как в формулах (5) и (6), z_n есть координационное число, т. е. число эквивалентных векторов решетки для координационной сферы n , а c_h есть концентрация атомов матрицы.

Таким образом, вместо $2m - 2$ уравнений (30) для $2m - 2$ различных величин $y_{\alpha i}^{ij}$ и $y_{j\alpha}^{ij}$ в однородном сплаве есть только $m - 1$ уравнений для $m - 1$ неизвестных величин $y_{n\alpha}$ в каждом парном кластере n , которые имеют вид

$$c_\alpha = \frac{y_{n\alpha}}{Z_n} \left(1 + \sum_\beta e_n^{\alpha\beta} y_{n\beta} \right). \quad (46)$$

При этом статистическая сумма кластера Z_n вместо (29) дается выражением:

$$Z_n = 1 + 2 \sum_\alpha y_{n\alpha} + \sum_{\alpha\beta} e_n^{\alpha\beta} y_{n\alpha} y_{n\beta}, \quad (47)$$

а величины $\tilde{\Omega}_n$ и $\tilde{\lambda}_{n\alpha}$ в (44) и (45) выражаются через $y_{n\alpha}$ и Z_n так:

$$\tilde{\Omega}_n = -T \ln(Z_n c_h^2), \quad \tilde{\lambda}_{n\alpha} = T \ln \left(\frac{y_{n\alpha} c_h}{c_\alpha} \right). \quad (48)$$

Для сравнения соотношений PCA (46)–(48) с аналогичными формулами MFA и с выражениями для бинарного сплава, рассмотренными в разд. 2, снова рассмотрим случай разбавленных сплавов, когда все концентрации c_α малы, а концентрация атомов матрицы c_h близка к единице. При этом уравнения (46) и (47) удобно переписать, выделяя вклады взаимодействий атомов малой концентрации:

$$Z_n = \left(1 + \sum_\alpha y_{n\alpha} \right)^2 + \sum_{\alpha\beta} f_n^{\alpha\beta} y_{n\alpha} y_{n\beta},$$

$$c_\alpha = \frac{1}{Z_n} \left[y_{n\alpha} \left(1 + \sum_\beta y_{n\beta} \right) + \sum_\beta f_n^{\alpha\beta} y_{n\alpha} y_{n\beta} \right], \quad (49)$$

где влияние взаимодействий описывается с помощью аналогичных использованным в равенствах (7) функций Майера

$$f_n^{\alpha\beta} = \exp(-\beta v_n^{\alpha\beta}) - 1. \quad (50)$$

Тогда с точностью до второго порядка по c_α решение уравнений (49) дается выражениями, соответствующими идеальному раствору (т. е. отсутствию взаимодействий) и отмеченному индексом «0»:

$$y_{n\alpha}^0 = \frac{c_\alpha}{c_h}, \quad Z_n^0 = \frac{1}{c_h^2}, \quad \tilde{\Omega}_n^0 = \tilde{\lambda}_{n\alpha}^0 = 0. \quad (51)$$

В поправочных членах уравнений (49), описывающих влияние взаимодействий и пропорциональных

слагаемым $f_n^{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta$, для $y_{n\alpha}$ можно использовать выражения нулевого приближения (51). Удобно также ввести обозначения:

$$1 + \sum_\alpha y_{n\alpha} = \frac{u}{c_h}, \quad \delta = \sum_{\alpha\beta} f_n^{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta. \quad (52)$$

Тогда в первом порядке по δ уравнения (49) можно переписать как

$$Z_n = \frac{u^2 + \delta}{c_h^2}, \quad \frac{y_{n\alpha} u}{c_h} = Z_n c_\alpha - \sum_\beta f_n^{\alpha\beta} y_{n\alpha} y_{n\beta}. \quad (53)$$

Суммируя вторые уравнения (53) по α с учетом определений (52), получаем уравнение для нахождения u , решение которого в первом порядке по δ дает $u = (1 - \delta)$. Подставляя это u в уравнения (53), находим в первом порядке по δ

$$Z_n = \frac{1 - \delta}{c_h^2}, \quad y_{n\alpha} = \frac{c_\alpha}{c_h} \left(1 - \sum_\beta f_n^{\alpha\beta} c_\beta \right). \quad (54)$$

Подстановка этих Z_n и $y_{n\alpha}$ в (48) дает окончательные выражения для величин $\beta\tilde{\Omega}_n$ и $\beta\tilde{\lambda}_{n\alpha}$ в первом исчезающем порядке по c_α :

$$\beta\tilde{\Omega}_n = \sum_{\alpha\beta} f_n^{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta, \quad \beta\tilde{\lambda}_{n\alpha} = - \sum_\beta f_n^{\alpha\beta} c_\beta. \quad (55)$$

Эти выражения обобщают аналогичные формулы для разбавленных бинарных сплавов, получаемые разложением по концентрации c выражений (7). Для слабых взаимодействий $v_n^{\alpha\beta} \ll T$, формулы (55) переходят в соотношения MFA:

$$\tilde{\Omega}_n = \sum_{\alpha\beta} v_n^{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta, \quad \lambda_{n\alpha} = \sum_\beta v_n^{\alpha\beta} c_\beta.$$

Обсудим теперь вклады тройных взаимодействий в соотношения (44) и (45). Если описывать их в приближении MFA (32), то для однородного сплава эти вклады в свободную энергию $f_3 = F_3/N$ и в величины Ω_3 и $\lambda_{3\alpha}$ в формулах (44) и (45) даются выражениями

$$f_3^{MFA} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} V_0^{\alpha\beta\gamma} c_\alpha c_\beta c_\gamma,$$

$$\Omega_3^{MFA} = -2f_3^{MFA}, \quad \lambda_{3\alpha}^{MFA} = \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} V_0^{\alpha\beta\gamma} c_\beta c_\gamma, \quad (56)$$

где $V_0^{\alpha\beta\gamma}$ — MFA-параметры тройных взаимодействий, аналогичные параметру V_0 в (5) для парных взаимодействий:

$$V_0^{\alpha\beta\gamma} = \sum_{jk} v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}. \quad (57)$$

При трактовке тройных взаимодействий в РСА по формулам (37)–(39) каждая из величин Ω_3 и $\lambda_{3\alpha}$ в формулах (44) и (45) является суммой двух членов: слагаемых Ω_3^{MFA} и $\lambda_{3\alpha}^{MFA}$, даваемых формулами (56), и членов, соответствующих вторым слагаемым формул (37) и (39), которые мы будем называть корреляционными и указывать нижним индексом c . Таким образом, в РСА вклады тройных взаимодействий в свободную энергию на один атом $f = F/N$ и в величины $\lambda_{3\alpha}$ и Ω_3 в уравнениях (44) и (45) имеют такой вид:

$$f_3 = f_3^{MFA} + f_{3c}, \quad \lambda_{3\alpha} = \lambda_{3\alpha}^{MFA} + \lambda_{3c}^\alpha, \\ \Omega_3 = \Omega_3^{MFA} + \Omega_{3c}, \quad \Omega_{3c} = f_{3c} - \sum_\alpha \lambda_{3c}^\alpha c_\alpha. \quad (58)$$

При получении явных выражений корреляционных вкладов f_{3c} и λ_{3c}^α в формулах (58) для однородных сплавов из общих выражений для неоднородных сплавов, вместо функций общего вида $B_{ij}^{\alpha\beta}$ и производных $\partial B_{ij}^{\delta\beta} / \partial c_{\gamma k}$ в формулах (38) и (39) удобно ввести аналогичные функции для каждой координационной сферы n :

$$B_n^{\alpha\beta} = \frac{e_n^{\alpha\beta} y_{n\alpha} y_{n\beta}}{Z_n} - c_\alpha c_\beta, \quad D_{n\gamma}^{\alpha\beta} = \frac{\partial B_n^{\alpha\beta}}{\partial c_\gamma}. \quad (59)$$

Для определенности ниже мы рассматриваем ОЦК-решетку и считаем, что парные взаимодействия отличны от нуля только в двух первых координационных сферах с $n = 1$ и $n = 2$, как в используемых ниже моделях сплавов Fe–Cu–Mn. Для упрощения формул будем также предполагать, что тройные взаимодействия $v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ отличны от нуля только для треугольников ближайших соседей, которые состоят из двух связей первых соседей типа $\mathbf{R}_1 = (a/2, a/2, a/2)$ и одной связи вторых соседей типа $\mathbf{R}_2 = (a, 0, 0)$. Тогда в сумме по j и k в формулах (32) для каждого узла i есть 24 слагаемых, соответствующих положению этого узла у нижних углов рассматриваемых равнобедренных треугольников, и 12 слагаемых, соответствующих нахождению данного узла в вершине. Будем также считать, что тройные взаимодействия ближайших соседей не зависят от перестановок атомов разного сорта по треугольнику, т.е. от того, находятся ли эти атомы в вершине треугольника или у его нижних углов. Тогда, если обозначать тройные взаимодействия $v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = v^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ki})$ (с \mathbf{r}_{ij} , равным $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$, и аналогично для \mathbf{r}_{jk} и \mathbf{r}_{ki}), как $v_{lmn}^{\alpha\beta\gamma}$, где l, m или n указывает координационную сферу для вектора \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{jk} или \mathbf{r}_{ki} , то в нашей модели отличны от нуля только значения $v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$, а соответствующие

им треугольники ближайших соседей можно обозначать как (1,1,2). При этом MFA-параметр тройных взаимодействий $V_0^{\alpha\beta\gamma}$ в (57) равен $72v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$.

Тогда, учитывая, что на один узел ОЦК-решетки приходится четыре связи первых соседей и три связи вторых соседей и то, что каждая связь первых соседей в ОЦК-решетке может принадлежать шести, а связь вторых соседей — четырем треугольникам ближайших соседей (1,1,2), упомянутым выше, выражения для величин f_{3c} и их производных по концентрациям $f_{3c}^\alpha = \partial f_{3c} / \partial c_\alpha$ в используемой модели можно записать так:

$$f_{3c} = 12 \sum_{\alpha\beta\gamma} v_{112}^{\alpha\beta\gamma} c_\gamma (2B_1^{\alpha\beta} + B_2^{\alpha\beta}), \quad (60)$$

$$f_{3c}^\alpha = 12 \sum_{\beta\gamma} \left[v_{112}^{\beta\gamma\alpha} (2B_1^{\beta\gamma} + B_2^{\beta\gamma}) + (2D_{1\alpha}^{\beta\gamma} + D_{2\alpha}^{\beta\gamma}) \sum_\delta v_{112}^{\beta\gamma\delta} c_\delta \right]. \quad (61)$$

Явные выражения для величин $D_{n\alpha}^{\beta\gamma}$ в (61) можно получить, выполняя дифференцирование во второй формуле (59):

$$D_{n\alpha}^{\beta\gamma} = \frac{e_n^{\beta\gamma} y_{n\beta} y_{n\gamma}}{Z_n} \left(l_n^{\beta\alpha} + l_n^{\gamma\alpha} - 2 \sum_\delta c_\delta l_n^{\delta\alpha} \right) - (c_\beta \delta_{\alpha\gamma} + c_\gamma \delta_{\alpha\beta}), \quad (62)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ есть символ Кронекера, т.е. равен единице при $\alpha = \beta$ и нулю при $\alpha \neq \beta$, а величины $l_n^{\alpha\beta} = \partial \ln y_{n\alpha} / \partial c_\beta$, как показано ниже, симметричны по индексам α и β . Эти величины можно находить, дифференцируя обе части уравнения (46) по концентрации c_γ . Если обозначить правую часть этого уравнения как $R_\alpha = \partial \ln Z_n / 2 \partial \ln y_{n\alpha}$, то в получающейся после дифференцирования линейной системе уравнений для $l_n^{\alpha\gamma}$,

$$\sum_\beta \varphi_n^{\alpha\beta} l_n^{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\gamma}, \quad (63)$$

коэффициенты $\varphi_n^{\alpha\beta} = \partial R_\alpha / \partial \ln y_{n\beta} = \partial^2 \ln Z_n / 2 \partial \times \ln y_{n\alpha} \partial \ln y_{n\beta}$ просто связаны с величинами $B_n^{\alpha\beta}$ в уравнениях (59):

$$\varphi_n^{\alpha\beta} = (\delta_{\alpha\beta} c_\alpha - c_\alpha c_\beta) + B_n^{\alpha\beta}. \quad (64)$$

Величины $\varphi_n^{\alpha\beta}$, очевидно, симметричны по индексам α и β , что и обуславливает аналогичную симметрию величин $l_n^{\alpha\beta}$ в уравнениях (63), упомянутую выше. Таким образом, выражения (59)–(63) определяют корреляционные вклады тройных взаимодействий в соотношениях (58).

5. УРАВНЕНИЯ БИНОДАЛЕЙ И СПИНОДАЛЕЙ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА В РСА

При равновесии двух фаз сплава, 1 и 2, химические потенциалы каждого из компонентов в обеих фазах должны быть равны: $\mu_h^{(1)} = \mu_h^{(2)}$, $\mu_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha^{(2)}$. Вследствие уравнений связи (42), это эквивалентно условиям равенства величин Ω и λ_α в обеих фазах. Согласно уравнениям (44) и (45), в РСА эти условия равновесия, т. е. уравнения бинодалей, имеют такой вид:

$$\ln c_{h1} + \frac{1}{2} \sum_n z_n \beta \tilde{\Omega}_{n1} + \beta \Omega_3^{(1)} = \ln c_{h2} + \frac{1}{2} \sum_n z_n \beta \tilde{\Omega}_{n2} + \beta \Omega_3^{(2)}, \quad (65)$$

$$\ln \frac{c_{\alpha 1}}{c_{h1}} + \sum_n z_n \beta \tilde{\lambda}_{n\alpha}^{(1)} + \beta \lambda_{3\alpha}^{(1)} = \ln \frac{c_{\alpha 2}}{c_{h2}} + \sum_n z_n \beta \tilde{\lambda}_{n\alpha}^{(2)} + \beta \lambda_{3\alpha}^{(2)}. \quad (66)$$

Здесь нижний индекс «1» или верхний «(1)» соответствует фазе 1, а нижний индекс «2» или верхний «(2)» — фазе 2, и вклады тройных взаимодействий Ω_3 и $\lambda_{3\alpha}$ вычисляются по соотношениям (58). Вместо уравнений (66) можно также использовать эквивалентные, получаемые сложением каждого из них с равенством (65):

$$\ln \frac{c_{\alpha 1}}{c_{\alpha 2}} = \sum_n z_n \beta \left[\tilde{\lambda}_{n\alpha}^{(2)} + \tilde{\Omega}_{n2} - \tilde{\lambda}_{n\alpha}^{(1)} - \tilde{\Omega}_{n1} \right] + \beta \left[\lambda_{3\alpha}^{(2)} + \Omega_3^{(2)} - \lambda_{3\alpha}^{(1)} - \Omega_3^{(1)} \right]. \quad (67)$$

Эти уравнения соответствуют равенству в обеих фазах химических потенциалов μ_α вместо равенства разностей λ_α в (43), и они более удобны, например, при рассмотрении разбавленных сплавов, обсуждаемых ниже.

Проиллюстрируем характер решений уравнений (65)–(67) на примере разбавленного тройного сплава с компонентами a , b и h . Для краткости будем говорить, что состояния c_{a1} , c_{b1} , c_{h1} соответствуют левой бинодали, а c_{a2} , c_{b2} , c_{h2} — правой бинодали, и будем считать, что на левой бинодали малы значения c_{a1} и c_{b1} , а на правой бинодали — c_{h2} и c_{b2} . Имея в виду приложения к обсуждаемым ниже сплавам Fe–Cu–Mn (в которых компоненты h , a и b соответствуют Fe, Cu и Mn), будем считать, что в тройных

взаимодействиях $v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$ отличны от нуля только величины v_{112}^{aab} и v_{112}^{abb} и что значения c_{a1} и c_{h2} весьма малы, так что для них в уравнениях (65)–(67) можно учесть только низшее приближение, а значения c_{b1} и c_{b2} могут быть и не столь малы и по ним будем учитывать также поправки первого порядка.

Для решения уравнений (65)–(67) нужны разложения функций $\tilde{\Omega}$, $\tilde{\lambda}_\alpha$, Ω_3 и $\lambda_{3\alpha}$ при малых c_{a1} и c_{b1} для левой бинодали и при малых c_{h2} и c_{b2} — для правой бинодали. На левой бинодали такие разложения парных вкладов $\tilde{\Omega}$ и $\tilde{\lambda}_\alpha$ даются формулами (55), а тройными вкладами Ω_3 и $\lambda_{3\alpha}$ здесь можно пренебречь, поскольку из выражений (60) и (59) следует, что эти вклады на левой бинодали имеют только второй или более высокий порядок по c_a и c_b . При расчетах парных вкладов $\tilde{\Omega}$ и $\tilde{\lambda}_\alpha$ на правой бинодали в общих уравнениях (46) и (47), которые для тройного сплава имеют вид

$$\begin{aligned} Z_n &= 1 + 2y_{na} + 2y_{nb} + e_n^{aa} y_{na}^2 + \\ &\quad + 2e_n^{ab} y_{na} y_{nb} + e_n^{bb} y_{nb}^2, \\ c_a &= \frac{1}{Z_n} [y_{na}(1 + y_{na} + y_{nb} + e_n^{aa} y_{na} + e_n^{ab} y_{nb})], \\ c_b &= \frac{1}{Z_n} [y_{nb}(1 + y_{na} + y_{nb} + e_n^{ab} y_{na} + e_n^{bb} y_{nb})]. \end{aligned} \quad (68)$$

Вместо y_{na} и y_{nb} удобно ввести новые переменные, ξ и η , связанные с y_{na} и y_{nb} так:

$$y_{na} = \frac{1}{\xi e_n^{aa}}, \quad y_{nb} = \frac{\eta}{\xi e_n^{ab}}. \quad (69)$$

Тогда статистическую сумму Z_n в (68) можно записать как $Z_n = \tilde{Z}_n / (\xi^2 e_n^{aa})$, где зависимость величины \tilde{Z}_n от ξ и η аналогична зависимости Z_n в выражении (68) от переменных y_{na} и y_{nb} :

$$\begin{aligned} Z_n \xi^2 e_n^{aa} = \tilde{Z}_n &= (1 + \xi + \eta)^2 + \\ &\quad + \tilde{f}_n^{hh} \xi^2 + 2\tilde{f}_n^{hb} \xi \eta + \tilde{f}_n^{bb} \eta^2. \end{aligned} \quad (70)$$

При этом функции Майера $\tilde{f}_n^{pq} = \exp(-\beta \tilde{v}_n^{pq}) - 1$ в (70) соответствуют эффективным взаимодействиям \tilde{v}_n^{pq} атомов b и h в матрице атомов a . Эти \tilde{v}_n^{pq} связаны с исходными взаимодействиями $v_n^{\alpha\beta}$ так:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_n^{hh} &= v_n^{aa}, \quad \tilde{v}_n^{bh} = v_n^{aa} - v_n^{ab}, \\ \tilde{v}_n^{bb} &= v_n^{aa} - 2v_n^{ab} + v_n^{bb}, \end{aligned} \quad (71)$$

а уравнения для нахождения величин ξ и η полностью аналогичны второму и третьему уравнениям (68) с заменой y_{na} и y_{nb} на ξ и η , а c_a на c_h :

$$\begin{aligned} c_h &= \frac{1}{\tilde{Z}_n} [\xi(1 + \xi + \eta) + (\tilde{f}_n^{hh} \xi^2 + \tilde{f}_n^{hb} \xi \eta)], \\ c_b &= \frac{1}{\tilde{Z}_n} [\eta(1 + \xi + \eta) + (\tilde{f}_n^{bh} \xi \eta + \tilde{f}_n^{bb} \eta^2)]. \end{aligned} \quad (72)$$

Поэтому решения уравнений (70) и (72) для ξ , η и \tilde{Z}_n получаются из аналогичных выражений в (54) просто переобозначением переменных:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_n &= \frac{1 - \tilde{\delta}}{c_a^2}, \quad \tilde{\delta} = \tilde{f}_n^{hh} c_h^2 + 2\tilde{f}_n^{hb} c_h c_b + \tilde{f}_n^{bb} c_b^2, \\ \xi &= \frac{c_h}{c_a} (1 - \tilde{f}_n^{hh} c_h - \tilde{f}_n^{hb} c_b), \\ \eta &= \frac{c_b}{c_a} (1 - \tilde{f}_n^{ab} c_h - \tilde{f}_n^{bb} c_b). \end{aligned} \quad (73)$$

Подставляя соотношения (70) и (73) в определение (48), получаем явные выражения для величин $\beta\tilde{\Omega}_n$ и $\beta\tilde{\lambda}_{n\alpha}$ при рассматриваемых малых c_h и c_b :

$$\begin{aligned} \beta\tilde{\Omega}_n &= -\beta v_n^{aa} - 2(\tilde{f}_n^{hh} c_h + \tilde{f}_n^{hb} c_b) + \tilde{\delta}, \\ \beta\tilde{\lambda}_{na} &= \beta v_n^{aa} + \tilde{f}_n^{hh} c_h + \tilde{f}_n^{hb} c_b, \\ \beta\tilde{\lambda}_{nb} &= \beta v_n^{ab} + \tilde{f}_n^{hh} c_h + \tilde{f}_n^{hb} c_b - \tilde{f}_n^{bb} c_h - \tilde{f}_n^{bb} c_b, \end{aligned} \quad (74)$$

и, как отмечено выше, члены с c_h в правой части уравнений (65)–(67) будут опускаться.

Обсудим теперь вклады тройных взаимодействий на правой бинодали. Слагаемые Ω_3^{MFA} и $\lambda_{3\alpha}^{MFA}$ даются формулами (56), а корреляционные вклады Ω_{3c} и λ_{3c}^α удобно вычислять, используя разложение выражения f_{3c} в (60) при малых c_h и c_b . Используя для этого первую формулу (59) и соотношения (69), (70) и (73), находим, что разложения корреляторов $B_n^{\alpha\beta}$ по c_h и c_b даются выражениями

$$\begin{aligned} B_n^{aa} &= \tilde{f}_n^{hh} c_h^2 + 2\tilde{f}_n^{hb} c_h c_b + \tilde{f}_n^{bb} c_b^2, \\ B_n^{ab} &= -(\tilde{f}_n^{bh} c_h + \tilde{f}_n^{bb} c_b) c_b, \quad B_n^{ab} = \tilde{f}_n^{bb} c_b^2. \end{aligned} \quad (75)$$

Подставляя эти выражения в формулу (60) для f_{3c} и вычисляя λ_{3c}^α как $\partial f_{3c} / \partial c_\alpha$, а Ω_{3c} по формуле (58), получаем после отбрасывания членов с c_h :

$$\begin{aligned} \Omega_{3c} &= -\frac{V_0^{aab}}{2} \tilde{\chi}_{bh} c_b, \\ \lambda_{3c}^a &= \frac{V_0^{aab}}{2} \tilde{\chi}_{bh} c_b, \quad \lambda_{3c}^b = (V_0^{abb} - V_0^{aab}) \tilde{\chi}_{bb} c_b, \end{aligned} \quad (76)$$

где $\tilde{\chi}_{\alpha\beta} = 2\tilde{f}_1^{\alpha\beta} + \tilde{f}_2^{\alpha\beta}$.

Подстановка соотношений (55), (74) и (76) в уравнения (65) и (67) с малыми c_{a1} , c_{b1} , c_{h2} и c_{b2} позволяет получить явные выражения для концентраций на бинодалях с поправками первого приближения по c_{b1} (или c_{b2}):

$$\begin{aligned} c_{a1} &= c_{a1}^0 (1 + c_{b1} A_1), \quad c_{h2} = c_{h2}^0 (1 + c_{b1} A_2), \\ c_{b2}/c_{b1} &= \zeta_0 (1 + c_{b1} A_3), \end{aligned} \quad (77)$$

где значения нулевого приближения даются выражениями

$$\begin{aligned} c_{a1}^0 &= c_{h2}^0 = \exp\left(\frac{\beta V_0^{aa}}{2}\right), \\ \zeta_0 &= \exp\left[\frac{\beta(V_0^{aa} - 2V_0^{ab} - V_0^{aab})}{2}\right]. \end{aligned} \quad (78)$$

Здесь $V_0^{\alpha\beta}$ — параметры взаимодействий в MFA, аналогичные параметру V_0 в (5):

$$V_0^{\alpha\beta} = \sum_n z_n v_n^{\alpha\beta}. \quad (79)$$

Коэффициенты A_n при поправочных членах в (77) выражаются через парные и тройные взаимодействия так:

$$\begin{aligned} A_1 &= \psi_{ab} - \zeta_0, \quad A_2 = \zeta_0 (\tilde{\psi}_{bh} + \beta V_0^{aab}) - 1, \\ A_3 &= \zeta_0 \left[1 + \tilde{\psi}_{bb} + \beta V_0^{aab} \left(2 + \tilde{\chi}_{bb} - \frac{\tilde{\chi}_{bh}}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \beta V_0^{abb} (\tilde{\chi}_{bb} - 1) \right] - \psi_{bb}, \end{aligned} \quad (80)$$

а величины

$$\psi_{\alpha\beta} = \sum_n z_n f_n^{\alpha\beta} \quad \text{и} \quad \tilde{\psi}_{\alpha\beta} = \sum_n z_n \tilde{f}_n^{\alpha\beta}$$

— суммы функций Майера, аналогичные такой же сумме в уравнении (18). Для используемой ниже модели ОЦК-сплава со взаимодействием до вторых соседей эти суммы содержат два члена, с $z_1 = 8$ и $z_2 = 6$.

Соотношения (77)–(80) показывают, что вид бинодалей в разбавленных многокомпонентных сплавах так же, как и в бинарных сплавах, правильно описывается соотношениями MFA. В то же время с ростом концентраций начинают проявляться и корреляционные эффекты, описываемые функциями Майера f_n , которые входят в величины $\psi_{\alpha\beta}$, $\tilde{\psi}_{\alpha\beta}$ и $\tilde{\chi}_{\alpha\beta}$ в формулах (80) для коэффициентов A_n .

Рассмотрим теперь уравнения для спинодалей. Спинодальной поверхностью в многокомпонентном сплаве естественно называть границу области устойчивости однородных состояний этого сплава, а эта область определяется условием неотрицательности изменения свободной энергии δf при произвольных вариациях δc_α всех независимых концентраций c_α :

$$\delta f = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_\alpha \partial c_\beta} \right) \delta c_\alpha \delta c_\beta \geq 0. \quad (81)$$

Поэтому уравнение спинодали получается приравнением нулю детерминанта матрицы вторых производных $\partial^2 f / \partial c_\alpha \partial c_\beta$. Эти производные, согласно

уравнению (41), равны производным $\partial\lambda_\alpha/\partial c_\beta$, и для краткости ниже они обозначаются как $\lambda_{\alpha\beta}$. Тогда уравнение спинодали $T = T_s(c_\alpha)$ можно компактно записывать как

$$\text{Det}||\lambda_{\alpha\beta}|| = 0. \quad (82)$$

Производные $\lambda_{\alpha\beta}$ в (82) можно находить, дифференцируя уравнение (45) по парциальным концентрациям c_β :

$$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_0^{\alpha\beta} + \sum_n z_n \tilde{\lambda}_n^{\alpha\beta} + \lambda_3^{\alpha\beta}. \quad (83)$$

Вклады идеального раствора $\lambda_0^{\alpha\beta}$ в (83) вычисляются из определения λ_0^α в (45):

$$\lambda_0^{\alpha\beta} = T \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{c_\alpha} + \frac{1}{c_h} \right). \quad (84)$$

Производные $\tilde{\lambda}_n^{\alpha\beta}$ в (83), соответствующие вкладам парных взаимодействий, согласно уравнению (48), можно записать как

$$\tilde{\lambda}_n^{\alpha\beta} = T l_n^{\alpha\beta} - \lambda_0^{\alpha\beta}, \quad (85)$$

где величины $l_n^{\alpha\beta} = \partial \ln y_{n\alpha} / \partial c_\beta$ — те же, что в уравнениях (62)–(64).

Вклады тройных взаимодействий $\lambda_3^{\alpha\beta}$ в (83) в приближении MFA получаются дифференцированием выражений (56):

$$\lambda_{3,MFA}^{\alpha\beta} = V_0^{\alpha\beta\gamma} c_\gamma. \quad (86)$$

Если же тройные взаимодействия трактуются в РСА, то к этим MFA вкладам добавляются корреляционные вклады $f_{3c}^{\alpha\beta} = \partial^2 f_{3c} / \partial c_\alpha \partial c_\beta$:

$$\lambda_3^{\alpha\beta} = \lambda_{3,MFA}^{\alpha\beta} + f_{3c}^{\alpha\beta}, \quad (87)$$

и значения $f_{3c}^{\alpha\beta}$ вычисляются дифференцированием по c_β выражений f_{3c}^α в (61):

$$f_{3c}^{\alpha\beta} = 6 \sum_{\gamma\delta} \left[v_{112}^{\alpha\gamma\delta} (2D_{1\beta}^{\gamma\delta} + D_{2\beta}^{\gamma\delta}) + v_{112}^{\beta\gamma\delta} (2D_{1\alpha}^{\gamma\delta} + D_{2\alpha}^{\gamma\delta}) + \left(\sum_\varepsilon v_{112}^{\gamma\delta\varepsilon} c_\varepsilon \right) (2D_{1\alpha\beta}^{\gamma\delta} + D_{2\alpha\beta}^{\gamma\delta}) \right]. \quad (88)$$

Здесь величины $D_{n\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \partial^2 B_n^{\gamma\delta} / \partial c_\alpha \partial c_\beta$ получаются дифференцированием по c_β выражений $D_{n\alpha}^{\gamma\delta}$ в (62):

$$D_{n\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \frac{e_n^{\gamma\delta} y_{n\gamma} y_{n\delta}}{Z_n} \left[\left(l_n^{\gamma\alpha} + l_n^{\delta\alpha} - 2 \sum_\rho c_\rho l_n^{\rho\alpha} \right) \times \left(l_n^{\gamma\beta} + l_n^{\delta\beta} - 2 \sum_\sigma c_\sigma l_n^{\sigma\beta} \right) + \left(l_n^{\gamma\alpha\beta} + l_n^{\delta\alpha\beta} - 2l_n^{\alpha\beta} - 2 \sum_\varepsilon c_\varepsilon l_n^{\varepsilon\alpha\beta} \right) \right] - (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad (89)$$

а уравнения для определения функций $l_n^{\alpha\beta\gamma} = \partial^2 \ln y_{n\alpha} / \partial c_\beta \partial c_\gamma$ можно получить, дифференцируя обе части уравнений (63) по концентрациям c_δ , с учетом связи коэффициентов $\varphi_n^{\alpha\beta}$ с величинами $B_n^{\alpha\beta}$ в (59) по уравнению (64):

$$\sum_\beta \varphi_n^{\alpha\beta} l_n^{\beta\gamma\delta} = - \sum_\beta \left(\frac{\partial \varphi_n^{\alpha\beta}}{\partial c_\delta} \right) l_n^{\beta\gamma} = (c_\alpha - \delta_{\alpha\delta}) l_n^{\gamma\delta} + \sum_\beta (\delta_{\alpha\delta} c_\beta - D_{n\delta}^{\alpha\beta}) l_n^{\beta\gamma}. \quad (90)$$

Ниже показано, что так же, как и в случае бинарного сплава, рассмотренного в разд. 2, корреляционные эффекты для спинодалей, в отличие от бинодалей, обычно весьма существенны.

6. ЭМПИРИЧЕСКИЕ И *ab initio* ОЦЕНКИ КОНФИГУРАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОЦК-СПЛАВАХ Fe–Cu–Mn

В разд. 7 иллюстрируются обсуждавшиеся выше методы расчета бинодалей и спинодалей на примере ОЦК-сплавов Fe–Cu–Mn, привлекающих интерес в связи со многими приложениями [10–13]. В настоящем разделе мы оцениваем значения конфигурационных взаимодействий в этих сплавах, используя как эмпирические выражения метода CALPHAD [1], так и имеющиеся расчеты *ab initio* [9, 20].

Феноменологическое выражение для энергии ОЦК-сплавов Fe–Cu–Mn, предложенное в работе [1], имеет вид суммы энергии смешения G_{mix} и магнитной энергии G_{mg} . Обсудим сначала энергию смешения, которая описывает вклады конфигурационных взаимодействий, присутствующих как в магнитных, так и в немагнитных фазах. Выражение для G_{mix} , предложенное в работе [1], имеет вид полинома от концентраций железа, меди и марганца, для краткости обозначаемых как c_h , c_a и c_b :

$$G_{mix} = L_{ab}c_a c_b + L_{bh}c_b c_h + L_{ha}c_h c_a + L_{abh}c_a c_b c_h + \tilde{L}_{ab}c_a c_b (c_a - c_b). \quad (91)$$

Для коэффициентов L в этом полиноме в работе [1] предложены такие значения (в К):

$$\begin{aligned} L_{ha} &= 4935 - 0.724T, & L_{ab} &= 1346 - 0.722T, \\ L_{bh} &= -332 + 0.149T, & & \\ \tilde{L}_{ab} &= -1186, & L_{abh} &= 3608. \end{aligned} \quad (92)$$

Выражение (91) для энергии смешения можно рассматривать как результат вычисления конфигурационной энергии в гамильтониане (20) в приближении МФА. Это соответствует замене каждого оператора $n_{\alpha i}$ в (20) на его среднее значение, концентрацию c_α , что дает

$$E_{MFA} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_0^{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} V_0^{\alpha\beta\gamma} c_\alpha c_\beta c_\gamma. \quad (93)$$

Здесь параметры МФА $V_0^{\alpha\beta}$ и $V_0^{\alpha\beta\gamma}$ те же, что в (79) и (57), а индексы α и β пробегает два значения, a и b .

Если в выражении (91) исключить концентрацию железа c_h по соотношению $c_h = 1 - c_a - c_b$, то это выражение (с точностью до несущественных членов, линейных по c_α и дающих перенормировку химических потенциалов) примет вид результата МФА (93). Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях концентраций в этих выражениях, приходим к следующим оценкам параметров МФА $V_0^{\alpha\beta}$ и $V_0^{\alpha\beta\gamma}$ (в К) для сплавов Fe–Cu–Mn:

$$\begin{aligned} V_0^{\text{CuCu}} &= -9870 + 1.448T, \\ V_0^{\text{MnMn}} &= 664 - 0.298T, \\ V_0^{\text{CuMn}} &= 351 - 0.147T, \\ V_0^{\text{CuCuMn}} &= -9588, & V_0^{\text{CuMnMn}} &= -4844, \\ V_0^{\text{CuCuCu}} &= V_0^{\text{MnMnMn}} = 0, \end{aligned} \quad (94)$$

где вместо индексов a и b мы явно указываем Cu и Mn.

Полученные оценки параметров $V_0^{\alpha\beta}$ ниже сравниваются с имеющимися расчетами *ab initio* для сплавов Fe–Cu–Mn [9, 20]. Однако для тройных взаимодействий такие расчеты отсутствуют, и эти взаимодействия можно оценивать только из соотношений (94). Для определенности в таких оценках мы будем использовать ту же простейшую модель, что в разд. 4, считая что тройные взаимодействия $v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$ отличны от нуля только для треугольника ближайших соседей в ОЦК-решетке, и что они

не зависят от перестановок атомов разного сорта по треугольнику. Как отмечено в разд. 4, в этой модели $V_0^{\alpha\beta\gamma} = 72v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$, что по (94) дает для ненулевых констант $v_{112}^{\alpha\beta\gamma}$ такие значения (в К):

$$v_{112}^{\text{CuCuMn}} = -133, \quad v_{112}^{\text{CuMnMn}} = -67. \quad (95)$$

Видно, что эти взаимодействия не слишком малы, и при температурах экспериментов $T \lesssim 700$ К они могут приводить к сильному взаимному притяжению атомов меди и марганца, в то время как их парное взаимодействие, характеризуемое параметром V_0^{CuMn} в (94), соответствует слабому отталкиванию. Это сильное притяжение (наряду с другими факторами, например, обсуждавшимися в работах [6, 7]) может способствовать сегрегации марганца на преципитатах меди в железе, которая наблюдалась в ряде экспериментов [10–12].

Для магнитной энергии G_{mg} в [1] используется модельное выражение Хиллerta–Ярла [22], зависящее в основном от отношения температуры T к температуре Кюри T_C . Значение T_C линейно зависит от концентраций железа и марганца, и при $T < T_C$ (т. е., в немагнитных фазах) вклад G_{mg} быстро падает с уменьшением отношения T_C/T . В разд. 7 показано, что в области малых концентраций марганца, имеющей основной интерес для приложений [10–13], наличие вклада G_{mg} приводит обычно только к небольшому сдвигу положения бинодалей и спинодалей относительно значений, вычисленных без учета G_{mg} . Поэтому в расчетах методами МФА и РСА в разд. 7, так же как в работе [9], наличие магнитных (а также ангармонических) вкладов в термодинамику будет имитироваться введением некоторой температурной зависимости во взаимодействии v_n^{CuCu} , что, как показано в [9], обычно достаточно для хорошего описания термодинамических и кинетических свойств сплавов железо–медь при рассматриваемых температурах.

Расчеты *ab initio* взаимодействий примесных атомов в ОЦК-железе выполнялись Суассоном и Фу (SF) [9] для атомов меди, а также Венсаном, Беккар и Доменом (VBD) [20] для ряда примесей, включая медь и марганец. В обеих работах использовалась модель парных взаимодействий до вторых соседей, которая для каждой пары атомов сорта α и β включает две константы взаимодействий, $v_1^{\alpha\beta}$ и $v_2^{\alpha\beta}$. Расчеты SF являются весьма тщательными, и их результаты хорошо согласуются с наблюдаемыми термодинамическими и кинетическими характеристиками сплавов железо–медь [9]. Из табл. 1 следует также, что значение МФА-параметра V_0^{CuCu} , рассчитанное с константами v_n^{CuCu} из работы [9] оказывается доста-

Таблица 1. Оценки парных взаимодействий в работах SF [9], VBD [20], методами CALPHAD [1], и принятые в настоящей работе

	v_1^{CuCu} , К	v_2^{CuCu} , К	V_0^{CuCu} , К	v_1^{CuMn} , К	v_2^{CuMn} , К	V_0^{CuMn} , К	v_1^{MnMn} , К	v_2^{MnMn} , К	V_0^{MnMn} , К
SF	-1404 $+0.18T$	-244 $+0.09T$	-12700 $+2T$						
VBD	-1640	-1040	-19400	-460	810	1160	930	-580	4000
CALPHAD			-9900 $+1.4T$			350 $-0.15T$			660 $-0.3T$
Наст. работа	-1404 $+0.18T$	-244 $+0.09T$	-12700 $+2T$	44 $-0.02T$	0 0	350 $-0.15T$	83 $-0.04T$	0 0	660 $-0.3T$

точно близким к оценке методом CALPHAD [1], что связано, в частности, с упомянутой выше имитацией SF также магнитных и ангармонических вкладов. Поэтому для взаимодействий v_n^{CuCu} будем использовать значения, предложенные в работе [9].

Для взаимодействий v_n^{CuMn} и v_n^{MnMn} известные нам расчеты *ab initio* выполнялись только в работе [20], и их результаты приведены в табл. 1. Однако считать эти расчеты надежными, по-видимому, нельзя, поскольку, во-первых, они включают большую и произвольную корректировку исходно полученных результатов (в частности, для констант v_n^{MnMn}) в связи с отмечаемой авторами «нереалистичностью» этих результатов, и, во-вторых, полученные при этом значения параметров $V_0^{\alpha\beta}$, указанные в табл. 1, резко расходятся с эмпирическими оценками методом CALPHAD в [1]. Поэтому в наших расчетах, описываемых в разд. 7, используются парные взаимодействия v_n^{CuMn} и v_n^{MnMn} , оцененные на основе эмпирических оценок V_0^{CuMn} и V_0^{MnMn} методом CALPHAD в работе [1], в предположении взаимодействия только ближайших соседей. Полученные при этом значения v_1^{CuMn} и v_1^{MnMn} указаны в последней строке табл. 1.

7. БИНОДАЛИ И СПИНОДАЛИ ДЛЯ ОЦК-СПЛАВОВ Fe–Cu–Mn, РАССЧИТАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

На рис. 1–3 мы приводим результаты расчетов бинодалей и спинодалей для ОЦК-сплавов Fe–Cu–Mn при трех температурах, типичных для экспериментальных исследований. Рисунки 1 и 2 соответствуют температурам 600° и 500°С, близ-

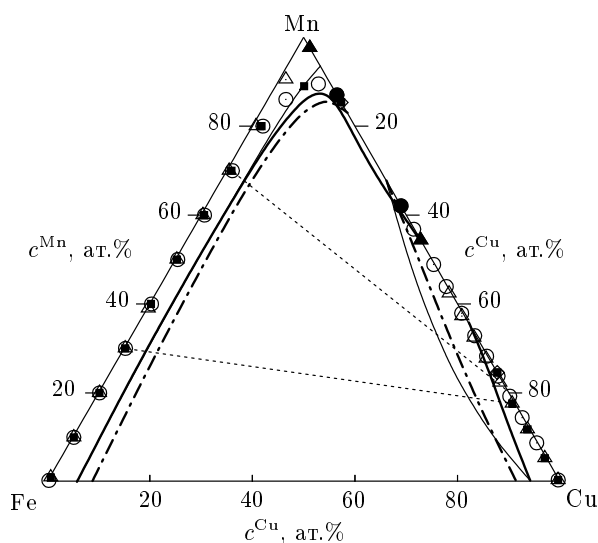


Рис. 1. Бинодали и спинодали для метастабильных ОЦК-сплавов Fe–Cu–Mn при $T = 873$ К. Светлые кружки, светлые треугольники и темные квадраты показывают бинодали, найденные соответственно в приближениях MFA, PCA–MFA и PCA, а штрихпунктирная, тонкая и толстая линии — спинодали, найденные в MFA, PCA–MFA и PCA. Темные кружки, темные треугольники и темные квадраты в ромбах соответствуют бинодалям для бинарных ОЦК-сплавов Cu–Mn в MFA, PCA–MFA и PCA. Пунктиром показаны некоторые линии связи, вычисленные в PCA

ким к использовавшимся в экспериментах [11–13], а рис. 3 — температуре 288°С, использованной в опытах [10]. Для указания характера фазовых равновесий, на рис. 1–3 показаны также некоторые линии связи (tie-lines), т. е. линии, соединяющие

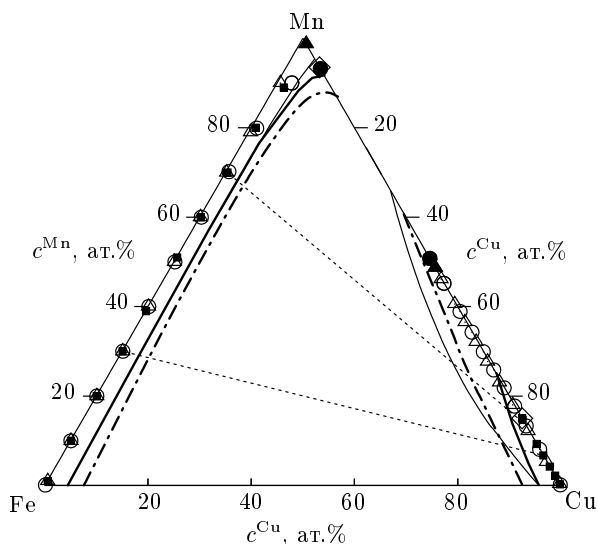


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для $T = 773$ К

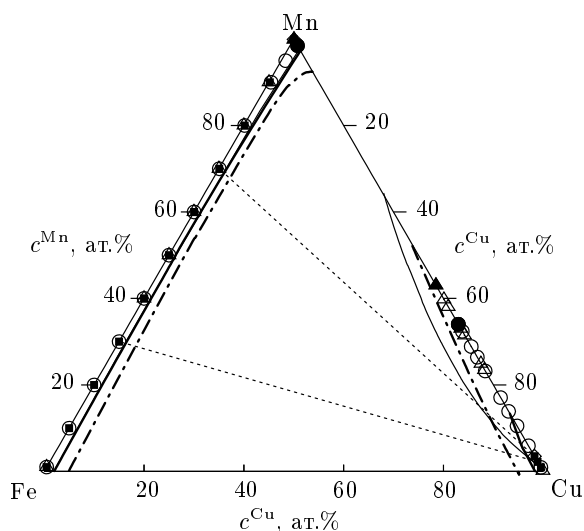


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для $T = 561$ К

те точки на левой и правой бинадалях, которые соответствуют равновесию фаз. Отметим, что наши расчеты выполнялись для ОЦК-структуры, в то время как в реальных равновесных сплавах Fe–Cu–Mn при больших концентрациях меди реализуется ГЦК, а при больших концентрациях марганца — как ГЦК, так и более сложные структуры [1]. Поэтому результаты, представленные на рис. 1–6 (так же, как на аналогичных рисунках работ [6, 7]), вообще говоря, соответствуют не равновесным, а метастабильным сплавам. Однако для приложений наиболее важны процессы распада сплавов

Fe–Cu–Mn с малой начальной концентрацией меди и марганца, в которых образующиеся преципитаты на основе меди сохраняют ОЦК-структуру вплоть до весьма больших радиусов $R \sim 2$ нм [9], а используются в основном структуры с преципитатами меньших R . И хотя полное описание этих неоднородных и неравновесных структур требует учета также эффектов неоднородности и неравновесности [3, 8], результаты, представленные на рис. 1–6, могут давать не только качественную, но и количественную информацию о точности различных статистических методов при описании процессов распада сплавов.

В наших расчетах использовалась модель взаимодействий, описанная в разд. 6, для которой парные взаимодействия $v_n^{\alpha\beta}$ указаны в последней строке табл. 1, а тройные взаимодействия — в формуле (95). Расчеты выполнялись тремя методами, описанными в разд. 2–5: 1) в приближении среднего поля (МФА), 2) в приближении парных кластеров для парных взаимодействий и МФА для тройных взаимодействий, обозначаемом ниже, как РСА–МФА, 3) в приближении парных кластеров как для парных, так и для тройных взаимодействий, которое обозначается ниже как РСА.

Рассмотрим сначала результаты для области малых концентраций меди и марганца, которая, как отмечено выше, имеет основной интерес для приложений. В этой области термодинамические вклады тройных взаимодействий для используемой модели (95) малы, результаты приближений РСА и РСА–МФА, различающиеся только трактовкой этих взаимодействий, практически совпадают (что видно на рис. 1–3), и достаточно обсуждать только результаты РСА и МФА. В табл. 2 мы приводим эти результаты для левой бинадали и левой спинодали при нескольких малых концентрациях марганца, а на рис. 4 показываем бинадали и спинодали в этой области для $T = 561$ К.

Результаты, представленные на рис. 1–4 и в табл. 2, иллюстрируют приведенные выше общие замечания о точности разных методов расчета бинадалей и спинодалей. Видно, что для бинадалей результаты простого МФА и более последовательного РСА практически совпадают, во всяком случае, для разбавленных сплавов. В то же время для спинодалей результаты МФА и РСА существенно различаются, и с понижением температуры расхождения растут.

Для оценок влияния этих погрешностей МФА на описание кинетики фазовых превращений мы заметим, что тип эволюции микроструктуры при распаде сплава определяется, в первую очередь, значением параметра приведенного пересыщения s , ко-

Таблица 2. Концентрация меди на левой бинодали и левой спинодали, c_1^{Cu} и c_{1s}^{Cu} , в ОЦК-сплавах Fe–Cu–Mn для нескольких концентраций марганца c_1^{Mn} (в ат. %)

c_1^{Mn}	$T = 773 \text{ K}$				$T = 561 \text{ K}$			
	c_1^{Cu}		c_{1s}^{Cu}		c_1^{Cu}		c_{1s}^{Cu}	
	PCA	MFA	PCA	MFA	PCA	MFA	PCA	MFA
0	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	4.5	7.5	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	2.0	5.1
1	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	4.4	7.4	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	2.0	5.1
2	$7.4 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	4.4	7.4	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	1.9	5.0
5	$7.4 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	4.2	7.2	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	1.9	4.9

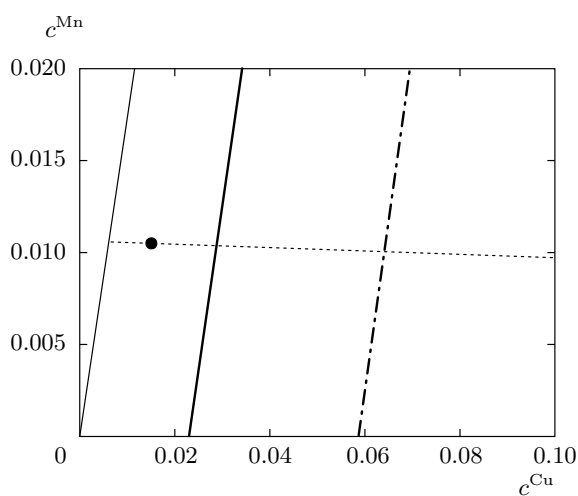


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но при малых концентрациях меди и марганца. Тонкая линия показывает бинодали в приближениях PCA и MFA (с графической точностью совпадающие друг с другом и со стороной треугольника концентраций), а жирная и штрихпунктирная линии — спинодали, вычисленные в PCA и MFA. Темный кружок соответствует начальному состоянию сплава в опытах [10], а пунктирная линия показывает линию связи, соответствующую распаду этого состояния и вычисленную в PCA

ют спинодальному распаду, малые $s \ll 1$ — нуклеации изолированных зародышей, а при промежуточных $s \lesssim 1$ эволюция носит промежуточный характер [8, 17]. При этом значение пересыщения s обычно определяет все основные характеристики микроstructures, такие как размеры и плотность преципитатов на различных стадиях распада, характеристики критических зародышей и др. [8, 17]. Для обсуждаемых многокомпонентных сплавов параметр пересыщения можно определить тем же соотношением (96), только концентрации c_0 , c_b и c_s при этом естественно брать на линии связи, проходящей через начальную точку $c_0 = \{c_{0\alpha}\}$, и тогда в определении (96) можно использовать любой компонент сплава ρ , заменяя там c_0 , c_b и c_s на $c_{0\rho}$, $c_{b\rho}$ и $c_{s\rho}$.

На рис. 4 это определение пересыщения s для $T = 561 \text{ K}$ иллюстрируется отрезком линии связи между бинодалью и спинодалью, проведенным через точку $c_0^{Cu} = 0.0078$, $c_0^{Mn} = 0.0105$, которая соответствует начальному состоянию сплава Fe–Cu–Mn в опытах [10]. При этом влияние обсуждаемых погрешностей MFA на описание кинетики распада этого сплава можно характеризовать значениями параметра s , вычисленными в приближениях PCA и MFA. Используя результаты, представленные на рис. 4 и в табл. 2, находим

$$s_{PCA} = 0.39, \quad s_{MFA} = 0.15. \tag{97}$$

торый для бинарных сплавов был введен в работах [17, 23]:

$$s(c, T) = \frac{c_0 - c_b(T)}{c_s(T) - c_b(T)}, \tag{96}$$

где c_0 — концентрация в начальном закаленном состоянии, а $c_b = c_b(T)$ и $c_s = c_s(T)$ — концентрация на бинодали и на спинодали для рассматриваемой температуры T . Значения $s > 1$ соответствую-

Таким образом, использование приближений MFA–CALPHAD в этом случае занижает пересыщение в 2.5–3 раза, что, как отмечено выше, может резко исказить теоретическое описание кинетики распада сплава сравнительно с реальностью. С ростом температуры эти ошибки уменьшаются, но обычно остаются большими. Так, при $T = 773 \text{ K}$ для использовавшихся в опытах [11, 12] сплавов с

$c_0^{Cu} = 0.012$ значения s_{PCA} и s_{MFA} равны соответственно 0.27 и 0.16, а для $c_0^{Cu} = 0.018$ они равны 0.41 и 0.24, так что и здесь ошибки значительны.

Обсудим теперь результаты, представленные на рис. 1–3, для других концентраций. Наибольшие расхождения между результатами разных приближений наблюдаются при малых концентрациях железа, т. е. вблизи правой стороны треугольника концентраций, причем не только для спинодалей, но и для бинодалей. Видны, в частности, большие различия в положении бинодалей на правой стороне треугольника концентраций, т. е. для бинарных сплавов Cu–Mn. Правда, все результаты для малых концентраций железа носят только методический характер, поскольку равновесные сплавы Fe–Cu–Mn здесь в действительности имеют не ОЦК, а ГЦК или более сложную структуру. Кроме того, названные различия определяются в основном тройными взаимодействиями, которые при таких концентрациях в используемой модели (95) становятся очень сильными. Это видно, в частности, из больших расхождений между результатами приближений PCA и PCA–MFA, различающихся только трактовкой тройных взаимодействий. В то же время оценки (95) этих тройных взаимодействий, взятые нами из работы Миттинена [1], являются, как подчеркивает Миттинен, весьма неточными и могут быть завышены. Тем не менее указанные расхождения могут иллюстрировать важность корреляционных эффектов не только для спинодалей, но и для бинодалей, по крайней мере, при немалых тройных взаимодействиях.

На рис. 5 и 6 приводятся бинодали и спинодали, вычисленные для полной модели CALPHAD из работы [1] с магнитным вкладом G_{mg} , которую мы будем называть моделью MFA-mg, а также для обсуждавшейся выше модели взаимодействий, указанных в последней строке табл. 1 и трактуемой в MFA. Модель MFA-mg отличается от модели MFA наличием магнитного вклада G_{mg} , описываемого моделью [22], а также примерно 20-процентным уменьшением параметра V_0^{CuCu} , который для модели MFA-mg (т. е., для модели CALPHAD) указан в третьей, а для модели MFA — в четвертой строке табл. 1. В области малых концентраций меди и марганца значения концентрации меди на левой бинодали c_1^{Cu} для модели MFA (иллюстрируемые табл. 2) оказываются примерно в полтора раза меньшими, чем для модели MFA-mg, а положения спинодалей, как видно на рис. 5 и 6, близки. С ростом концентрации марганца в модели MFA-mg возникает переход в немагнитное состояние, который при малых концентрациях меди (вблизи левой стороны

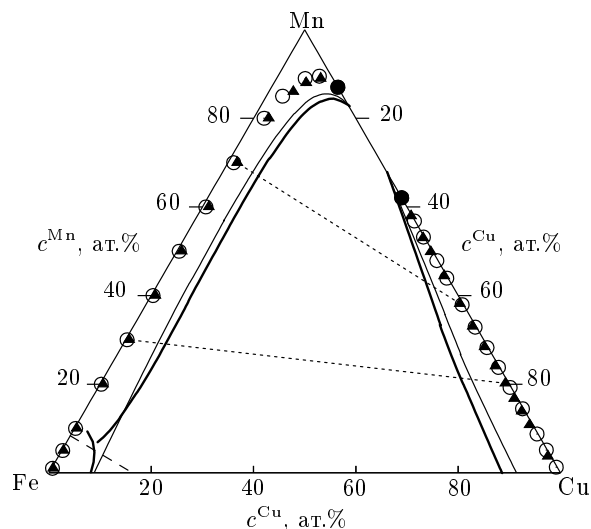


Рис. 5. То же, что на рис. 1, но для моделей MFA-mg и MFA при $T = 873$ К. Светлые кружки и темные треугольники показывают бинодали, а жирная и тонкая линии — спинодали для моделей MFA-mg и MFA. Темные кружки показывают положения бинодалей в бинарных ОЦК-сплавах CuMn (совпадающие для обеих моделей). Штриховая линия указывает линию магнитных фазовых переходов: $T = T_C(c^{Cu}, c^{Mn})$ для модели MFA-mg. Пунктиром показаны некоторые линии связи для модели MFA-mg

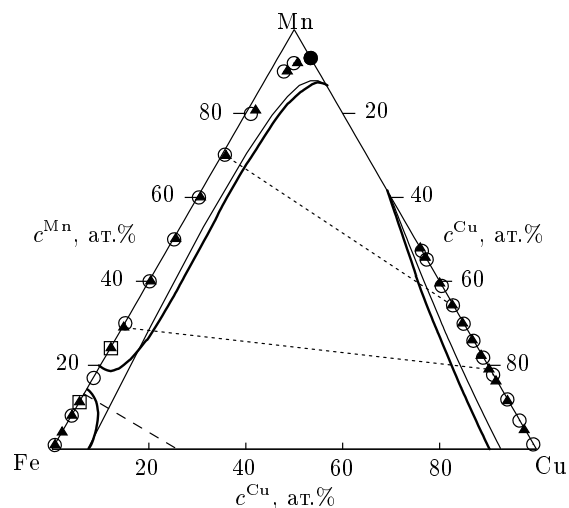


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но при $T = 773$ К. Темные треугольники внутри квадратов показывают бинодали в бинарных ОЦК-сплавах Fe–Mn для модели MFA-mg

треугольника концентраций) и $T \lesssim 850$ К сопровождается распадом сплава на немагнитную и магнитную фазы; это иллюстрируется на рис. 6. С удалением от области магнетизма, в частности, при немалых концентрациях меди, магнитный вклад G_{mg} быстро падает [22] и термодинамические характеристики моделей MFA-mg и MFA, включая бинодали и спинодали, становятся близкими. Поэтому при теоретических исследованиях кинетики распада сплавов Fe–Cu–Mn с образованием преципитатов на основе меди влияние магнетизма, по-видимому, можно достаточно хорошо имитировать введением в константы v_n^{CuCu} температурных зависимостей, которые были предложены в работе [9] и указаны в табл. 1.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты настоящей работы. Предложено обобщение приближения парных кластеров (РСА) в теории неупорядоченных сплавов для многокомпонентных сплавов. В отличие от простого приближения среднего поля (MFA), используемого в стандартных расчетах фазовых диаграмм методом CALPHAD, РСА учитывает также эффекты парных корреляций в расположении атомов. Такие эффекты важны, если температуры эффективных конфигурационных взаимодействий превышают температуры рассматриваемых процессов, что для фазовых превращений в реальных сплавах является типичным. Методы, развитые в настоящей работе, применимы не только к равновесным и однородным, но также к неоднородным и неравновесным сплавам, что позволяет использовать эти методы в исследованиях не только термодинамики, но и кинетики фазовых превращений [3, 8]. С использованием термодинамической теории возмущений предложено также обобщение РСА на случай непарных взаимодействий, которые в реальных сплавах могут быть важны [1]. Развитые методы применены к расчетам бинодалей (кривых равновесия фаз) и спинодалей (границ потери устойчивости относительно распада сплава). На примере тройного сплава показано, что в случае разбавленных сплавов предложенные уравнения РСА для бинодалей можно решать аналитически. Показано также, что результаты расчетов бинодалей в обычных приближениях MFA–CALPHAD для разбавленных сплавов совпадают с точными, однако расчеты такими методами спинодалей приводят к большим ошибкам, которые могут резко исказить теоретическое описание кинетики распада сплавов.

В то же время показано, что результаты РСА для всех статистических свойств, как равновесных, так и неравновесных, включая бинодали и спинодали, в пределе разбавленных сплавов являются точными. Общие результаты иллюстрируются расчетами бинодалей и спинодалей в ОЦК-сплавах железо–медь–марганец, привлекающих интерес в связи со многими приложениями [10–13]. Для оценок конфигурационных взаимодействий используются как эмпирические выражения CALPHAD [1], так и имеющиеся подходы *ab initio* [9, 20]. Результаты этих расчетов иллюстрируют общие утверждения, приведенные выше, и показывают, что теоретическое описание кинетики распада сплавов Fe–Cu–Mn, обсуждавшееся многими авторами [6, 7], может быть адекватным только при учете корреляционных эффектов, которые в MFA–CALPHAD игнорируются, но полностью учитываются в РСА.

Авторы глубоко благодарны Ю. Н. Горностыреву и П. А. Коржавому за многочисленные полезные обсуждения, а также ИТЦ «Аусферр», Магнитогорск, за инициирование и поддержку этой работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00563), фонда поддержки ведущих научных школ РФ (гранты №№ НШ-3004.2008.2, НШ-7235.2010.2) и гранта 2.1.1/4540 в рамках программы развития научного потенциала высшей школы РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Miettinen, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **27**, 141 (2003).
2. K. D. Belashchenko and V. G. Vaks, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1965 (1998).
3. V. G. Vaks, Phys. Rep. **391**, 157 (2004).
4. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, ч. 2, Наука, Москва (2001), §45.
5. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **31**, 688 (1959).
6. T. Koyama and H. Onodera, Mater. Trans. **46**, 1187 (2005).
7. C. Zhang and M. Enomoto, Acta Mater. **54**, 4183 (2006).
8. K. Yu. Khromov, F. Soisson, A. Yu. Stroev, and V. G. Vaks, <http://arxiv.org/abs/0911.5558> (и послано в печать).

9. F. Soisson and C.-C. Fu, Phys. Rev. B **76**, 214102 (2007).
10. M. K. Miller, B. D. Wirth and G. R. Odette, Mater. Sci. Eng. **353**, 133 (2003).
11. D. Isheim, M. S. Gagliano, M. E. Fine, and D. N. Seidman, Acta Mater. **54**, 841 (2006).
12. D. Isheim, R. P. Kolli, M. E. Fine, and D. N. Seidman, Scripta Mater. **55**, 35 (2006).
13. R. Rana, W. Bleck, S. B. Singh, and O. N. Mohanti, Mater. Lett. **61**, 2919 (2007).
14. В. Г. Вакс, Г. Д. Самолюк, ЖЭТФ **115**, 158 (1999).
15. H. Tanaka, T. Yokokawa, H. Abe, H. Hayashi, and T. Nishi, Phys. Rev. Lett. **65**, 3136 (1990).
16. В. Г. Вакс, С. В. Бейден, В. Ю. Добрецов, Письма в ЖЭТФ **61**, 65 (1995).
17. A. Yu. Stroeov, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **77**, 134203 (2008).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995), §§ 74–77.
19. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 115 (2008).
20. E. Vincent, C. S. Vecquart, and C. Domain, J. Nucl. Mater. **351**, 88 (2006).
21. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **68**, 134208 (2003).
22. M. Hillert and M. Jarl, CALPHAD **2**, 227 (1978).
23. V. Yu. Dobretsov and V. G. Vaks, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 2275 (1998).