

# К ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ГПУ- И ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ

*В. Г. Вакс\*, К. Ю. Хромов*

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

Поступила в редакцию 11 апреля 2007 г.

Выведены общие выражения для деформационных взаимодействий атомов внедрения в ГПУ-сплаве внедрения  $MeX_c$  с учетом взаимодействий  $Me-X$  любой протяженности. Эти выражения используются для количественных оценок как деформационных, так и химических взаимодействий атомов углерода в ГПУ-сплавах железо–углерод. Результаты показывают, что взаимодействия атомов внедрения в ГПУ-сплавах заметно отличаются от аналогичных взаимодействий в кубических сплавах, являясь, в частности, более анизотропными, более протяженными и резче осциллирующими с расстоянием. Даны аналитические выражения для термодинамических вкладов атомов внедрения в неупорядоченных сплавах  $MeX_c$  с использованием как простого приближения среднего поля, так и более точных кластерных методов. Сравнение результатов этих расчетов для аустенита с моделированием методом Монте-Карло и с экспериментами показывает, что точность приближения среднего поля в сплавах  $MeX_c$  очень низка вследствие наличия сильного отталкивания соседних атомов внедрения. В то же время точность кластерных методов остается высокой при всех исследованных температурах и концентрациях.

PACS: 65.40.-b, 61.66.Dk

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроскопических теорий сплавов внедрения, в частности, сплавов железо–углерод, составляющих основу промышленных сталей, является одной из важных задач физики твердых тел. С фундаментальной точки зрения, сплавы внедрения являются классическим примером сильно-коррелированных систем, которые интенсивно исследуются сейчас во многих разделах физики. Что касается прикладной стороны, развитие методов адекватного теоретического описания равновесных и неравновесных сплавов внедрения является необходимым первым этапом в микроскопических подходах к оптимизации металлургических процессов, разработка которых является весьма актуальной.

Будем обозначать рассматриваемые сплавы внедрения символом  $MeX_c$ , где  $Me$  означает атом металла,  $X$  — атом внедрения, а величина  $c$  связана с концентрацией  $x$  атомов  $X$  соотношением  $c = x/(1-x)$ . В развитии обсуждаемого микроскопического под-

хода к теории сплавов  $MeX_c$  можно выделить следующие необходимые этапы.

А) Построение достаточно реалистической модели взаимодействий  $V_{ij}$  атомов внедрения  $X$ , расположенных в позициях внедрения (порах)  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_j$  рассматриваемой кристаллической структуры атомов  $Me$ .

В) Разработка адекватных методов вычисления равновесных свойств, в частности, термодинамических потенциалов, атомов  $X$  в сплавах  $MeX_c$  для выбранной модели взаимодействий  $V_{ij}$ .

С) Разработка методов описания эволюции неравновесных сплавов  $MeX_c$ , в частности, их диффузионных фазовых превращений.

Д) Применение развитых моделей и методов к исследованиям термодинамики и кинетики фазовых превращений в сплавах  $MeX_c$ .

В настоящей работе будут исследоваться задачи А и В применительно к сплавам железо–углерод с гексагональной плотноупакованной и гранцентрированной кубической (ГПУ и ГЦК) структурой по атомам железа. Эти структуры для краткости называют соответственно  $\varepsilon$ -фаза и  $\gamma$ -фаза, так что и

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

сплавы  $MeX_c$  на основе этих структур мы будем обозначать как  $\varepsilon$ - $MeX_c$  и  $\gamma$ - $MeX_c$ , а сплавы  $\gamma$ - $FeC_c$  называют также аустенитом. Исследование данных задач вызывает большой интерес. Так, взаимодействия атомов углерода в  $\gamma$ -железе и их вклады в термодинамику аустенита обсуждались многими авторами (см., например, [1, 2] и цитируемую литературу). В частности, в работе Блантера [2] взаимодействия углерода  $V_{ij}$  в аустените вычислялись в модели деформационных взаимодействий с короткодействующим отталкиванием, обсуждаемой ниже, а термодинамические вклады этих взаимодействий находились с помощью моделирования методом Монте-Карло. В настоящей работе модель и результаты работы [2] будут использоваться для исследования задачи В, т. е. развития достаточно точных аналитических методов расчета термодинамических свойств сплавов  $MeX_c$  в различных структурах.

Для сплавов  $\varepsilon$ - $FeC_c$ , так же, как и для других сплавов  $\varepsilon$ - $MeX_c$ , последовательные расчеты взаимодействий  $V_{ij}$  в литературе отсутствуют, хотя общим и модельным обсуждениям данных проблем посвящено достаточно много работ [3–5]. В то же время сведения о взаимодействиях углерода в сплавах  $\varepsilon$ - $FeC_c$ , в частности, в метастабильной гексагональной структуре  $\varepsilon$ - $Fe_3C$ , могут представлять большой интерес для физики сталей. В литературе структуру  $\varepsilon$ - $Fe_3C$  называют  $\varepsilon$ -карбидом [6], но нам будет удобнее называть ее  $\varepsilon$ -цементитом. Возможная важность исследований свойств  $\varepsilon$ -цементита для физики сталей связана с тем, что обычный цементит  $Fe_3C$  с 16 атомами в орторомбической элементарной ячейке, образующийся во многих процессах производства сталей [1], близок к  $\varepsilon$ -цементиту как по структуре, так и по ряду термодинамических свойств [6]. Кроме того, имеется ряд указаний на то, что фазовое превращение аустенита в цементит осуществляется через промежуточную фазу  $\varepsilon$ -цементита [6]. Поэтому изучение свойств сплавов  $\varepsilon$ - $FeC_c$  может быть важным этапом в разработке микроскопических теорий высокотемпературных превращений в сталях, в частности, превращений аустенит  $\rightarrow$  цементит и аустенит  $\rightarrow$  (феррит + цементит), включая перлитное превращение [1]. Подробнее эти вопросы обсуждаются в другой работе [7].

В разд. 2 мы выводим общие выражения для деформационных взаимодействий атомов внедрения, заполняющих октопоры в ГПУ-металле. Эти выражения обобщают предшествующие результаты [2–5], в частности, на случай протяженных взаимодействий атома внедрения с окружающими его атомами металла. В разд. 3 результаты разд. 2 приме-

няются для модельных расчетов деформационных взаимодействий атомов углерода в сплавах  $\varepsilon$ - $FeC_c$ , а также для обсуждения на этом примере общих особенностей взаимодействий атомов внедрения в ГПУ-металлах. В разд. 4 развитые ранее кластерные методы [8–10] использованы для аналитических расчетов термодинамических потенциалов атомов внедрения в неупорядоченных сплавах  $MeX_c$ , включая аустенит. В разд. 5 результаты разд. 4 применяются к вычислениям термодинамической активности углерода в аустените, с использованием упоминавшейся модели Блантера [2]. При этом сравнение с результатами моделирования методом Монте-Карло позволяет оценить точность различных аналитических методов при расчетах свойств сплавов  $MeX_c$ . Основные выводы приводятся в Заключение.

## 2. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ В ГПУ-МЕТАЛЛЕ

В этом разделе рассмотрим сначала деформационные взаимодействия в произвольном сплаве внедрения, а затем применим общие формулы к сплавам на основе ГПУ-металлов, в которых порами внедрения являются октаэдрические междуузлия (октопоры). Ранее эти вопросы обсуждались в ряде работ [3–5], но при этом использовался ряд модельных приближений, точность которых не ясна. Ниже мы даем полный вывод всех используемых соотношений.

Распределения атомов  $X$  по порам  $i$  удобно задавать с помощью чисел заполнения  $n_i$ , равных единице, если пора  $i$  занята атомом  $X$ , и нулю, если пора вакантна. При этом в термодинамические функции сплава входят как «фононные» вклады от колебаний всех атомов  $Me$  и  $X$  с частотами, много большими частот перескока атомов  $X$  между порами, так и «конфигурационные» вклады, описывающие энергии разных распределений  $\{n_i\}$ , усредненные по быстрому колебательному движению. Эти конфигурационные вклады принято описывать с помощью конфигурационного гамильтониана  $H_{conf}$ , имеющего вид суммы различных произведений чисел заполнения  $n_i n_j \dots n_k$ , коэффициенты при которых называют эффективными взаимодействиями  $V_{ij\dots k}$  [11]:

$$H_{conf}\{n_i\} = \sum_{i>j} V_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} V_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (1)$$

Взаимодействия  $V_{i\dots j}$  в гамильтониане (1) включают «химические» вклады  $V_{i\dots j}^c$ , которые описыва-

ют изменения энергии при перестановках атомов X по порам при фиксированных положениях  $\mathbf{R}_l$  атомов Me в узлах «средней», кристаллической, решетки и «деформационные» вклады  $V_{ij}^d$ , связанные с локальными искажениями этой решетки, т. е. со смещениями  $\mathbf{u}_l$  атомов Me относительно  $\mathbf{R}_l$ , индуцируемыми атомами внедрения. Модели для расчета деформационных взаимодействий, ставящие целью выразить  $V_{i\dots j}^d$  через небольшое число экспериментально измеримых параметров, обсуждались многими авторами [2–5, 12–15]. Несмотря на ряд используемых в таких расчетах упрощений, эти модели могут давать существенную информацию о виде и масштабе деформационных взаимодействий [2, 14]. Ниже мы выводим общие выражения для деформационных взаимодействий в сплавах  $\text{MeX}_c$  с несколькими атомами Me в элементарной ячейке, а затем применяем их к сплавам  $\varepsilon\text{-MeX}_c$  на основе ГПУ-структуры.

Для простоты будем, как обычно [12–14], рассматривать случай разбавленных сплавов, в которых концентрация атомов X мала; возможные обобщения на концентрированные сплавы иллюстрируются в работе [15] и для дальнейшего не существенны. Тогда полную «адиабатическую» (т. е. усредненную по быстрым фоновым движениям) энергию  $H = H\{n_i, \mathbf{u}_l\}$  можно разложить в ряд как по локальным смещениям  $\mathbf{u}_l$ , так и по  $n_i$ :

$$H = E_0 + H_c\{n_i\} + \frac{1}{2} \sum_{l,m} u_l^\alpha u_m^\beta A_{\alpha l, \beta m} - \sum_l u_l^\alpha f_{l,i}^\alpha n_i. \quad (2)$$

Здесь  $E_0$  — энергия чистого металла, не зависящая от  $n_i$ ; слагаемое  $H_c\{n_i\}$  описывает упомянутые выше химические взаимодействия атомов X в неискаженной средней решетке;  $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы индексы, по которым подразумевается суммирование, если они повторяются; и  $A_{\alpha l, \beta m}$  — матрица силовых постоянных в среднем кристалле (которую для разбавленных сплавов можно считать той же, что в чистом металле). Последний член в формуле (2), описывающий взаимодействие внедренных атомов и локальных деформаций, называют гамильтонианом Канзаки  $H_K$ , а вектор  $\mathbf{f}_{l,i}$  в этом слагаемом — силой Канзаки.

В рассматриваемых кристаллах с неоднотомной элементарной ячейкой координаты атомов и пор имеют вид суммы координаты ячейки  $\mathbf{R}$  и соответствующего базисного вектора  $\rho$ :

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{R} + \rho_l, \quad \mathbf{R}_i = \mathbf{R} + \rho_i,$$

где индекс « $l$ » или « $i$ » указывает тип позиции атома Me или поры в ячейке. Тогда сумму двух последних слагаемых в формуле (2), которую мы будем называть деформационным гамильтонианом  $H_d$ , можно записать в следующем явном виде:

$$H_d = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, l, \mathbf{R}', m} u_{\mathbf{R}l}^\alpha A_{lm}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\mathbf{R}'m}^\beta - \sum_{\mathbf{R}', l, \mathbf{R}, i} (u_{\mathbf{R}l}^\alpha - u_{\mathbf{R}'i}^\alpha) f^\alpha(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_i) n(\mathbf{R}_i). \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}l} = \mathbf{u}(\mathbf{R}_l)$  или  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}'i} = \mathbf{u}(\mathbf{R}'_i)$  означает смещение атома Me или X относительно его средней позиции  $\mathbf{R}_l = \mathbf{R} + \rho_l$  или  $\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}' + \rho_i$ , и при написании последнего слагаемого учтено, что вследствие трансляционной инвариантности взаимодействий энергия деформации решетки может зависеть только от разности смещений атомов Me и X. Силы Канзаки  $\mathbf{f}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_i)$  будем, как обычно, предполагать центральными [12–15], т. е. считать, что функция  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \sum_n \mathbf{r}_n f_n \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_n}. \quad (4)$$

Здесь  $n$  — номер координационной сферы для координаты  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n$  атома металла относительно поры  $i$ ; параметр  $f_n = f(|\mathbf{r}_n|)$  определяет величину сил Канзаки для  $n$ -й сферы, и  $\delta_{\mathbf{r}, \mathbf{a}}$  — символ Кронекера, равный единице при  $\mathbf{r} = \mathbf{a}$  и нулю при  $\mathbf{r} \neq \mathbf{a}$ . Смещение  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}i}$  атома X в поре  $i$ , входящее в гамильтониан (3), можно определять, например, как среднее смещение всех ближайших к этой поре атомов Me. Но если эти атомы Me расположены зеркально симметрично относительно каждой поры (как это имеет место для октопор в ГПУ- или ГЦК-решетке), то после суммирования по координатам этих атомов  $\mathbf{R}'$  и  $l$  последнее слагаемое (3), содержащее  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}'i}$ , обращается в нуль. Для простоты ниже рассматривается только этот случай. Тогда гамильтониан Канзаки можно записать как

$$H_K = - \sum_{\mathbf{R}, i, \mathbf{R}', l} n(\mathbf{R}_i) \mathbf{u}(\mathbf{R}'_l) \mathbf{f}_l(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_l + \rho_l - \rho_i). \quad (5)$$

Согласно соотношению (4), функцию  $\mathbf{f}_l(\mathbf{r})$  в формуле (5) можно выразить через относительные координаты атома Me в подрешетке  $l$  относительно поры  $i$ , т. е. разности координат  $\Delta_{n,s}^{li} = (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}'_i)_{n,s}$ , где индекс « $n$ » нумерует разные координационные сферы поры  $i$ , а « $s$ » указывает разные эквивалентные векторы в данной координационной сфере:

$$\mathbf{f}_l(\mathbf{r}) = \sum_{n=1} f_n \sum_s \Delta_{n,s}^{li} \delta_{\mathbf{r}, \Delta_{n,s}^{li}}. \quad (6)$$

Перейдем теперь в формулах (3) и (5) к компонентам Фурье в среднем кристалле. Тогда деформационный гамильтониан (3) примет вид

$$H_d = \frac{1}{2N_c} \sum_{\mathbf{k}, l, m} u_{-\mathbf{k}}^{\alpha l} D_{\mathbf{k}}^{\alpha l, \beta m} u_{\mathbf{k}}^{\beta m} - \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{k}, l, i} u_{-\mathbf{k}}^{\alpha l} f_{\mathbf{k}}^{li, \alpha} n_{\mathbf{k}i}. \quad (7)$$

Здесь  $N_c$  — полное число элементарных ячеек, сумма по  $\mathbf{k}$  идет по зоне Бриллюэна, и используются обозначения

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}i} &= \sum_{\mathbf{R}} n_{\mathbf{R}i} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \rho_i)], \\ n_{\mathbf{R}i} &= \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}i} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \rho_i)], \\ u_{\mathbf{k}}^{\alpha l} &= \sum_{\mathbf{R}} u_{\mathbf{R}l}^{\alpha} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \rho_l)], \\ f_{\mathbf{k}}^{li, \alpha} &= \sum_{\mathbf{R}} f_{li}^{\alpha}(\mathbf{R} + \rho_{li}) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \rho_{li})], \\ D_{\mathbf{k}}^{\alpha l, \beta m} &= \sum_{\mathbf{R}} A_{lm}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} + \rho_{lm}) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \rho_{lm})], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\rho_{li} = \rho_l - \rho_i$ ,  $\rho_{lm} = \rho_l - \rho_m$ , и  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}$  — динамическая матрица среднего кристалла. С учетом равенства (6), функцию  $f_{\mathbf{k}}^{li, \alpha}$  во втором слагаемом (7) можно записать в виде суммы вкладов взаимодействий поры  $i$  с атомами Me в различных координационных сферах  $n$  этой поры:

$$f_{\mathbf{k}}^{li, \alpha} = \sum_{n=1} f_n \sum_s \Delta_{n,s}^{li, \alpha} \exp(-i\mathbf{k}\Delta_{n,s}^{li}). \quad (9)$$

Равновесные значения локальных смещений  $u_{\mathbf{k}}^{\alpha l}$  при данном заполнении пор  $\{n_i\}$  находятся в результате минимизации гамильтониана (7) по  $u_{\mathbf{k}}^{\alpha l}$ . Подставляя полученные  $u_{\mathbf{k}}^{\alpha l}$  в выражение (7) для  $H_d$  и выражая в этом гамильтониане фурье-компоненты  $n_{\mathbf{k}i}$  через исходные операторы  $n(\mathbf{R}_i)$  по соотношениям (8), можно привести деформационный гамильтониан  $H_d$  к обычному виду [13]:

$$H_d = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, i, \mathbf{R}', j} n(\mathbf{R}_i) V_{ij}^d(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}'_j) n(\mathbf{R}'_j). \quad (10)$$

Здесь векторы  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + \rho_i$  и  $\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}' + \rho_j$  указывают положения пор внедрения, а деформационные взаимодействия  $V_{ij}^d(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}'_j) = V_{ij}^d(\mathbf{R}_{ij})$  выражаются через динамическую матрицу  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}$  и фурье-компоненты сил Канзаки (9) таким образом:

$$\begin{aligned} V_{ij}^d(\mathbf{R}_{ij}) &= \\ &= -\frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{k}, l, m} f_{-\mathbf{k}}^{li, \alpha} G_{\mathbf{k}}^{\alpha l, \beta m} f_{\mathbf{k}}^{mj, \beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{ij}), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\mathbf{G}_{\mathbf{k}} = (\mathbf{D}_{\mathbf{k}})^{-1}$  — матрица, обратная динамической матрице.

Отметим, что, согласно общей формуле (11), в рассматриваемых кристаллах с несколькими типами пор  $i$  в элементарной ячейке взаимодействия  $V_{ij}^d(\mathbf{R}_{ij})$  зависят не только от относительного положения этих пор  $\mathbf{R}_{ij}$ , но также и от типов пор  $i$  и  $j$ , т. е. могут различаться даже при одинаковых  $\mathbf{R}_{ij}$  вследствие различий в расположении окружающих атомов металла. Это иллюстрируется результатами, представленными в табл. 1.

Чтобы получить явные выражения сил Канзаки  $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}^{l, i}$  в ГПУ-сплавах, обсудим положения октопор и атомов Me в ГПУ-решетке. Обозначим период вдоль гексагональной оси  $z$  как  $\mathbf{c}_0$ , а периоды в базовой плоскости  $(x, y)$  как  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3 = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ . В качестве  $\mathbf{b}_s$  можно взять, например,  $\mathbf{b}_1 = (a, 0, 0)$ ;  $\mathbf{b}_2 = (-a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$ ,  $\mathbf{b}_3 = (-a/2, -a\sqrt{3}/2, 0)$ , где  $a$  — длина векторов  $\mathbf{b}_s$ . Будем обозначать «продольную» компоненту векторов решетки вдоль оси  $z$  символом  $\mathbf{H}$ , а их «поперечную» компоненту в плоскости  $(x, y)$  — символом  $\mathbf{r}$ , плотноупакованные плоскости атомов Me со значениями векторов  $\mathbf{H} = n\mathbf{c}_0$  и  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + \mathbf{h})$  (где  $\mathbf{h} = \mathbf{c}_0/2$  — расстояние между соседними плотноупакованными плоскостями) обозначим, соответственно, символами  $A$  и  $B$ , а плоскости пор с  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + \mathbf{h}/2)$  и  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + 3\mathbf{h}/2)$  — символами  $a$  и  $b$ . Тогда поперечные компоненты  $\mathbf{r}$  для атомов и пор в этих плоскостях можно записать как

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_A &= m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r}_A + \mathbf{d}_s, \\ \mathbf{r}_a &= \mathbf{r}_A - \mathbf{d}_s, \quad \mathbf{r}_b = \mathbf{r}_A - \mathbf{d}_s, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $s$  равно 1, 2 или 3, а векторы  $\mathbf{d}_s$  выражаются через  $\mathbf{b}_s$  таким образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)/3, \quad \mathbf{d}_2 = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/3, \\ \mathbf{d}_3 &= (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)/3 = -(\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2). \end{aligned} \quad (13)$$

Из формул (12) видно, что поры образуют простую гексагональную решетку с периодами  $\mathbf{h}, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{b}_3$ . Таким образом, элементарная ячейка ГПУ-металла содержит два атома в неэквивалентных позициях  $l = A$  и  $l = B$  и две поры с позициями  $i = a$  и  $i = b$ , где индекс  $l$  или  $i$  указывает плоскость  $(x, y)$ , в которой лежит этот атом или пора.

Как обсуждается ниже, для реалистического описания взаимодействий атомов углерода в ГПУ-железе необходим учет сил Канзаки по крайней мере в трех координационных сферах, когда в сумму по  $n$  в формуле (9) входят члены с  $n$  от 1 до 3. При этом для каждой пары подрешеток  $(l, i)$

Таблица 1. Деформационные взаимодействия атомов углерода в ГПУ-железе  $V_n^d$  (в К) для модели, описанной в тексте, при различных значениях параметра  $\xi = f_3/f_1$

$R_n$	$h$	$b_1$	$(b_1 + h)$	$2h$	$(b_1 - b_2)$	$(b_1 + 2h)$	$(b_1 - b_2 + h)$	$2b_1$	$(2b_1 + h)$
$(R_n/a)_{an}$	$\nu$	1	$(1 + \nu^2)^{1/2}$	$2\nu$	$(3)^{1/2}$	$(1 + 4\nu^2)^{1/2}$	$(3 + \nu^2)^{1/2}$	2	$(4 + \nu^2)^{1/2}$
$(h_n/a)_{num}$	0.8	1	1.28	1.6	1.73	1.89	1.91	2	2.15 <sub>+</sub>
$V_n^d$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$
$z_n$	2	6	12	2	6	12	12	6	12
$\xi = 0$	-5847	-1678	1772	-797	-566	-364	-314	347	241
$\xi = 0.08$	-7800	-2490	270	-327	-564	259	-290	66	35
$\xi = 0.12$	-8406	-2891	-304	-216	-597	428	-314	-47	-46
$\xi = 0.16$	-8858	-3276	-794	-152	-640	530	-351	-145	-116
$\xi = 0.2$	-9199	-3640	-1218	-121	-689	596	-395	-231	-177

$R_n$	$(b_1 - b_2 + 2h)$	$3h$	$(2b_1 + 2h)$	$(b_1 + 3h)$	$(2b_1 - b_2)$	$(2b_1 - b_2 + h)$
$(R_n/a)_{an}$	$(3 + 4\nu^2)^{1/2}$	$3\nu$	$2(1 + \nu^2)^{1/2}$	$(1 + 9\nu^2)^{1/2}$	$7^{1/2}$	$(7 + \nu^2)^{1/2}$
$(R_n/a)_{num}$	2.36	2.4	2.56	2.6	2.65	2.76
$V_n^d$	$V_{10}^{aa}$	$V_{10}^{bb}$	$V_{11}$	$V_{12}$	$V_{13}$	$V_{14}$
$z_n$	6	6	2	12	12	12
$\xi = 0$	-200	486	233	-196	-35	-65
$\xi = 0.08$	-204	262	296	-106	121	-88
$\xi = 0.12$	-189	170	455	-94	231	-103
$\xi = 0.16$	-168	88	653	-94	347	-120
$\xi = 0.2$	-144	16	872	-102	465	-137

$R_n$	$(b_1 - b_2 + 3h)$	$3b_1$	$(2b_1 - b_2 + 2h)$	$(3b_1 + h)$	$4h$	$(3b_1 + 2h)$	$(2b_1 - 2b_2)$
$(R_n/a)_{an}$	$(3 + 9\nu^2)^{1/2}$	3	$(7 + 4\nu^2)^{1/2}$	$(9 + \nu^2)^{1/2}$	$4\nu$	$(9 + 4\nu^2)^{1/2}$	$(12)^{1/2}$
$(R_n/a)_{num}$	2.96	3	3.09	3.10	3.20	3.40	3.46
$V_n^d$	$V_{16}$	$V_{17}$	$V_{18}^{aa}$	$V_{18}^{bb}$	$V_{19}$	$V_{20}$	$V_{21}$
$z_n$	12	6	12	12	12	2	12
$\xi = 0$	-94	140	-50	107	37	-85	-49
$\xi = 0.08$	1	40	-56	35	-5	172	-39
$\xi = 0.12$	26	4	-62	5	-23	292	-41
$\xi = 0.16$	44	-25	-68	-21	-40	406	-46
$\xi = 0.2$	55	-50	-76	-45	-56	511	-52

в формулу (9) входят только три вектора  $\Delta_{n,s}^{li}$  с номером  $s$ , равным 1, 2 или 3:

$$\begin{aligned} \Delta_{1,s}^{Aa} &= -\frac{1}{2}\mathbf{h} + \mathbf{d}_s, \\ \Delta_{2,s}^{Aa} &= -\frac{1}{2}\mathbf{h} - 2\mathbf{d}_s, \quad \Delta_{3,s}^{Aa} = \frac{3}{2}\mathbf{h} + \mathbf{d}_s, \\ \Delta_{1,s}^{Ab} &= \frac{1}{2}\mathbf{h} + \mathbf{d}_s, \quad \Delta_{2,s}^{Ab} = \frac{1}{2}\mathbf{h} - 2\mathbf{d}_s, \\ \Delta_{3,s}^{Ab} &= -\frac{3}{2}\mathbf{h} + \mathbf{d}_s, \\ \Delta_{n,s}^{Ba} &= -\Delta_{n,s}^{Aa}, \quad \Delta_{n,s}^{Bb} = -\Delta_{n,s}^{Ab}, \end{aligned} \quad (14)$$

где векторы  $\mathbf{d}_s$  — те же, что в формулах (13).

Заметим, что приведенные радиусы  $l'_n = |\Delta_{n,s}^{li}|/a$  для второй и третьей координационных сфер довольно близки, заметно отличаясь при этом от  $l'_1$  и от  $l'_4 \approx l'_5$ . Так, при идеальном значении  $c_0/a = (8/3)^{1/2} = 1.63$  значения  $l'_n$  при  $n$ , равном 1, 2, 3, 4 и 5, равны соответственно 0.707, 1.22, 1.35, 1.58 и 1.68. Поэтому приближение, в котором константа  $f_2$  в выражении (9) учитывается, а  $f_3$  отбрасывается (использовавшееся в предшествующих работах [3–5]), вообще говоря, не оправдано. Более того, приводимые ниже и в работе [7] оценки показывают, что в сплавах  $\varepsilon$ -FeC<sub>c</sub> значения  $f_2$ , по-видимому, заметно меньше, чем  $f_3$ :  $f_2 \approx f_3/3$ , хотя отношение  $f_3/f_1$  и достаточно мало:  $f_3/f_1 \approx 0.16$ . В то же время отбрасывание в формуле (9) членов с большими  $n \geq 4$  может быть оправданным, поскольку, во-первых, приведенные расстояния  $l'_{n \geq 4}$  уже заметно превышают  $l'_2 \approx l'_3$ , и, во-вторых, в результирующих взаимодействиях  $V_{ij}^d$  в формуле (11) учет констант  $f_n$  с  $n \geq 4$  приводит в основном только к замене констант  $f_2$  и  $f_3$  на некоторые эффективные выражения  $\tilde{f}_2$  и  $\tilde{f}_3$ , являющиеся суммами  $f_2$  и  $f_3$  с высшими  $f_{n \geq 4}$ . Поэтому при используемых ниже и в работе [7] оценках взаимодействий  $V_{ij}^d$  из экспериментальных данных явный учет констант  $f_{n \geq 4}$  не кажется необходимым.

Значения параметров Канзаки  $f_n$  в формуле (9) можно связать с однородными деформациями  $\bar{u}_{\alpha\beta}$  сплава MeX<sub>c</sub> относительно чистого металла Me. Для этого заметим, что значение  $\bar{u}_{\alpha\beta}$  пропорционально фурье-компоненте  $u_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$  от деформации  $u_{\alpha\beta} = (\partial\bar{u}_\alpha/\partial x_\beta + \partial\bar{u}_\beta/\partial x_\alpha)/2$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  и, согласно определению (8), фурье-компоненты  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^l$  связаны с  $\bar{u}_{\alpha\beta}$  соотношениями

$$u_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}|_{\mathbf{k} \rightarrow 0} = \frac{1}{2}i(k_\beta\bar{u}_{\mathbf{k}}^\alpha + k_\alpha\bar{u}_{\mathbf{k}}^\beta)|_{\mathbf{k} \rightarrow 0} = N_c\bar{u}_{\alpha\beta}, \quad (15)$$

где вектор  $\bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^l$  описывает среднее («акустическое») смещение элементарной ячейки, в котором смещения всех атомов  $l$  в этой ячейке одинаковы.

Будем называть вклад в гамильтониан  $H_d$  однородных деформаций  $\bar{u}_{\alpha\beta}$  (т.е. слагаемых (7), соответствующих  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ) упругой энергией  $E_{el}$ . При малых  $\mathbf{k}$  динамическая матрица  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}$  в (7) билинейна по  $\mathbf{k}$  и вклад в  $E_{el}$  первого члена в (7) соответствует стандартному выражению для упругой энергии через упругие модули  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , даваемому первым членом в приводимой ниже формуле (18). Вклад в  $E_{el}$  второго слагаемого (7), обозначаемый ниже как  $H_K^0$ , можно найти, разлагая функцию  $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}^{l,i}$  в выражении (9) до линейных по  $\mathbf{k}$  членов. Учтем также, что при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  фурье-компоненты  $n_{\mathbf{k}i}$ , согласно определению (8), переходят в выражения  $N_c c_i$ , где  $c_i \equiv \langle n_i \rangle$  — среднее заполнение пор типа  $i$ , которое для рассматриваемого неупорядоченного сплава MeX<sub>c</sub> не зависит от  $i$  и равно среднему заполнению пор  $c$ . Тогда выражение для  $H_K^0$  можно записать как

$$H_K^0 = c \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (k_\beta \bar{u}_{-\mathbf{k}}^\alpha + k_\alpha \bar{u}_{-\mathbf{k}}^\beta) |_{\mathbf{k} \rightarrow 0}, \quad (16)$$

где тензор  $t_{\alpha\beta}$  — билинейная комбинация компонент векторов  $\Delta_{n,s}^{li}$ , указанных в формулах (14):

$$t_{\alpha\beta} = \sum_{l,i} \sum_{n,s} \Delta_{n,s}^{li,\alpha} \Delta_{n,s}^{li,\beta} f_n, \quad (17)$$

и учтено, что вследствие симметрии тензора  $t_{\alpha\beta}$  по индексам  $\alpha$  и  $\beta$ , выражение  $k_\beta u_{-\mathbf{k}}^\alpha$  тоже можно симметризовать по этим индексам. Тогда, с учетом соотношений (15) и сделанных выше замечаний упругую энергию  $E_{el}$  можно записать как

$$E_{el} = N_c \left( \frac{1}{2} \Omega_c c_{\alpha\beta\gamma\delta} \bar{u}_{\alpha\beta} \bar{u}_{\gamma\delta} - \bar{u}_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c \right), \quad (18)$$

где  $\Omega_c = c_0 a^2 \sqrt{3}/2$  — объем элементарной ячейки ГПУ-кристалла.

Подставляя для векторов  $\Delta_{n,s}^{li}$  выражения (14) и учитывая определения векторов  $\mathbf{d}_s$  (13), находим, что после суммирования по  $s$  в (17) тензор  $t_{\alpha\beta}$  в (18) принимает вид

$$t_{\alpha\beta} = t_0 \delta_{\alpha\beta} + t_1 \delta_{\alpha\beta}^{zz}. \quad (19)$$

Здесь  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера; символ  $\delta_{\alpha\beta}^{zz}$  равен единице при  $\alpha = \beta = z$  и нулю при других  $\alpha$  и  $\beta$ ; а коэффициенты  $t_0$  и  $t_1$  выражаются через амплитуды сил Канзаки  $f_n$  в формуле (9) таким образом:

$$\begin{aligned} t_0 &= 2a^2(f_1 + 4f_2 + f_3), \\ t_1 &= 2a^2[3\gamma f_1 - 6f_2(1 - \gamma) + 2f_3(1 + 3\gamma/2)], \end{aligned} \quad (20)$$

где параметр  $\gamma = (c_0^2/8a^2 - 1/3)$  характеризует степень отклонения гексагонального отношения  $c_0/a$  от его «идеального» значения  $(8/3)^{1/2}$ .

Равновесные значения  $\bar{u}_{\alpha\beta}$  в формуле (18) в отсутствие внешних напряжений определяются из условий минимума энергии  $E_{el}$ . При этом в рассматриваемых ГПУ-сплавах отличны от нуля только компоненты  $\bar{u}_{xx} = \bar{u}_{yy}$  и  $\bar{u}_{zz}$ , которые удобно выразить через объемную деформацию  $u = \bar{u}_{xx} + \bar{u}_{yy} + \bar{u}_{zz}$  и сдвиговую  $s = \bar{u}_{zz} - (\bar{u}_{xx} + \bar{u}_{yy})/2$ . Минимизируя выражение (18) по  $u$  и  $s$ , находим, что обе эти деформации линейны по среднему заполнению пор  $c$ , и их производные  $du/dc$  и  $ds/dc$ , определяющие концентрационную зависимость объема  $\Omega$  и гексагонального отношения  $\rho = (c_0/a)$  в сплаве  $\varepsilon$ -MeX<sub>c</sub>, даются такими выражениями:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dc} &= \frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dc} = \frac{(t_u + t_s 3\tilde{c}/4c_s)}{B\Omega_c(1 - 3\tilde{c}^2/4Bc_s)}, \\ \frac{ds}{dc} &= \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dc} = \frac{(t_s + t_s\tilde{c}/B)}{c_s\Omega_c(1 - 3\tilde{c}^2/4Bc_s)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь модуль сжатия  $B$ , модуль сдвига  $c_s$  и «смешанный» модуль  $\tilde{c}$  выражаются через упругие модули  $c_{ik}$  в обозначениях Фогта (см., например, [16]) таким образом:

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{9} (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13}), \\ c_s &= \frac{1}{6} (c_{11} + 2c_{33} + c_{12} - 4c_{13}), \\ \tilde{c} &= \frac{2}{9} (c_{11} - c_{33} + c_{13} - c_{12}). \end{aligned} \quad (22)$$

Константы же  $t_u$  и  $t_s$  суть линейные комбинации параметров  $t_0$  и  $t_1$  из формул (20):

$$\begin{aligned} t_u &= \left( t_0 + \frac{t_1}{3} \right) = 2a^2 [f_1(1+\gamma) + 2f_2(1+\gamma) + \\ &\quad + f_3 \left( \frac{5}{3} + \gamma \right)], \\ t_s &= \frac{2}{3} t_1 = 2a^2 [2\gamma f_1 - 4f_2(1-\gamma) + \\ &\quad + f_3 \left( \frac{4}{3} + 2\gamma \right)]. \end{aligned} \quad (23)$$

При количественных оценках производных  $du/dc$  и  $ds/dc$  по соотношениям (21)–(23) можно учесть, что в известных переходных ГПУ-металлах обычно выполнены соотношения  $\tilde{c} \ll B \sim c_s$ : так, в кобальте  $\tilde{c} \sim 0.01B$ ,  $c_s \sim 0.7B$  [16]. Значения  $\gamma$  также весьма малы: например, в кобальте  $\gamma \approx -0.005$ , а в  $\varepsilon$ -цементите Fe<sub>3</sub>C значение  $\gamma \approx -0.02$  [6]. Поэтому практически вместо уравнений (21) и (23) можно использовать упрощенные соотношения:

$$\frac{du}{dc} \approx \frac{t_u}{B\Omega_c}, \quad \frac{ds}{dc} \approx \frac{t_s}{c_s\Omega_c}, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} t_u &\approx 2a^2 \left( f_1 + 2f_2 + \frac{5}{3}f_3 \right), \\ t_s &\approx 2a^2 \left( 2\gamma f_1 - 4f_2 + \frac{4}{3}f_3 \right), \end{aligned} \quad (25)$$

где в выражении для  $t_s$  в формуле (25) пропорциональное  $\gamma$  первое слагаемое сохранено, чтобы описывать также и возможные случаи  $|f_2, f_3| \lesssim |\gamma f_1| \ll |f_1|$ .

Для полноты отметим еще, что если применить описанный подход к ГЦК-сплаву (где имеется только одна подрешетка, так что индексы подрешеток  $l, i$  в формулах (11) и (9) нужно опустить) и использовать модель короткодействующих сил Канзаки, т. е. считать, что в сумме по  $n$  в формуле (9) присутствуют только члены с  $n = 1$ , то амплитуда  $f_1$  дается выражением (см., например, [2])

$$f_1 = \frac{1}{2} B a_0 \frac{du}{dc}, \quad (26)$$

где  $a_0$  — постоянная ГЦК-решетки. И если в обсуждавшихся выше уравнениях для ГПУ-сплава (24), (25), (28) силы Канзаки тоже считать короткодействующими:  $f_2 = f_3 = 0$ , то выражения (24) или (28) для  $f_1$  в ГПУ-сплаве при «идеальном» значении  $c_0/a = (8/3)^{1/2}$  совпадают с выражением (26) для  $f_1$  в ГЦК-сплаве с тем же межатомным расстоянием  $a = a_0/\sqrt{2}$ .

В заключение этого раздела заметим, что при рассмотрении полных взаимодействий атомов внедрения  $V_{ij}$  к обсуждавшимся здесь деформационным вкладам  $V_{ij}^d$  нужно добавлять упоминавшиеся «химические» вклады  $V_{ij}^c$ . Это обсуждается в разд. 3. Отметим также, что при выводе формул (9)–(21) для взаимодействий  $V_{ij}^d$  в сплавах MeX<sub>c</sub> использовалось предположение о малости концентрации атомов X, хотя на деле эти взаимодействия важны в основном для концентрированных сплавов. Обобщения формул (9)–(21) для случая концентрированных сплавов могут быть сделаны методами, описанными в работе [15]. Однако имеющийся опыт расчетов деформационных взаимодействий [2, 11, 14, 15] показывает, что использование модели разбавленных сплавов обычно разумно и для концентрированных сплавов, поскольку большая часть возникающих при этом погрешностей «исправляется» вследствие использования в соотношениях типа (21) экспериментальных значений  $du/dc$  и  $ds/dc$ .

### 3. МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ГПУ-ЖЕЛЕЗЕ

Для расчета деформационных взаимодействий по формулам (11) нужны расчетные или экспериментальные данные о параметрах Канзаки  $f_n$  в формуле (9) и о динамической матрице  $\mathbf{D}_\mathbf{k}$  в ГПУ-железе или  $\epsilon$ -цементите. Поскольку пока такие данные отсутствуют, будем оценивать эти величины, используя те данные, которые имеются, а также соображения аналогий и физического правдоподобия.

При численных оценках параметров Канзаки  $f_n$  для углерода в ГПУ-железе ( $\epsilon$ -Fe) можно воспользоваться имеющимися данными о значениях гексагонального отношения  $\rho = c_0/a$  и атомного объема  $\Omega_c$  в  $\epsilon$ -цементите и в чистом  $\epsilon$ -Fe [6, 17]. При этом значения производных  $ds/dc$  и  $du/dc$  в формулах (21) можно оценить, если предположить, что все изменение гексагонального отношения  $\rho$  и объема  $\Omega_c$  с концентрацией углерода  $x = c/(1+c)$  между чистым ГПУ-железом (где  $c = 0$ ) и  $\epsilon$ -цементитом (где  $c = 1/3$ ) описывается линейными по  $c$  соотношениями (21):

$$\frac{\rho_\epsilon^{cmt} - \rho_\epsilon^{\text{Fe}}}{\rho_\epsilon^{\text{Fe}}} \approx \frac{1}{3} \frac{ds}{dc}, \quad \frac{\Omega_\epsilon^{cmt} - \Omega_\epsilon^{\text{Fe}}}{\Omega_\epsilon^{\text{Fe}}} \approx \frac{1}{3} \frac{du}{dc}. \quad (27)$$

Подставляя в эту оценку экспериментальные значения гексагонального отношения для ГПУ-железа и  $\epsilon$ -цементита:  $\rho_\epsilon^{\text{Fe}} \approx 1.6$  [17];  $\rho_\epsilon^{cmt} \approx 1.59$  [6], находим, что величина  $ds/dc$  в ГПУ-сплавах Fe-C, по-видимому, весьма мала:  $ds/dc \approx -0.03$ , так что ее отличие от нуля лежит в пределах точности цитированных экспериментов. Аналогично, используя для атомных объемов  $\Omega_a = \Omega_c/2$  экспериментальные значения ( $\Omega_a$ ) $_\epsilon^{\text{Fe}} \approx 75.4$  ат. ед. [17] и ( $\Omega_a$ ) $_\epsilon^{cmt} \approx 94.3$  ат. ед. [6], получаем  $(du/dc)_\epsilon \approx 0.75$ . Это значение коэффициента концентрационного расширения несколько превышает аналогичное значение для ГЦК-структуры:  $(du/dc)_\gamma \approx 0.63$  [2], но расхождение, очевидно, лежит в пределах точности используемых оценок. Тогда уравнения (24) и (25) дают для оценки параметров  $f_n$  в ГПУ-сплавах Fe-C следующие приближенные соотношения:

$$f_2 \approx f_3/3, \quad f_1 + \frac{7}{3}f_3 \approx \frac{1}{a^2} B\Omega_a \left( \frac{du}{dc} \right)_\epsilon. \quad (28)$$

Если предположить еще, что модули сжатия  $B$  в ГПУ- и ГЦК-структурах железа близки (что также согласуется с имеющимися экспериментальными

данными [17–19]), то в используемой модели соотношения (28) оставляют свободным только один параметр  $\xi = f_3/f_1$ , который естественно считать заметно меньшим единицы. Для иллюстрации общих особенностей деформационных взаимодействий ниже приводятся результаты расчетов при различных значениях параметра  $\xi$ . Значение же  $\xi$  для углерода в ГПУ-железе будет оцениваться ниже с привлечением данных анализа фазовых равновесий аустенит–цементит из работы [7]. Атомный объем  $\Omega_a$  и модуль сжатия  $B$  в ГПУ-железе будем считать теми же, что в аналогичном расчете [2] для ГЦК-железа при  $T = 1428$  К:  $\Omega_a = 83.14$  ат. ед.;  $B_{\text{Fe}} = 1.33$  Мбар.

Для построения в нашем модельном расчете динамической матрицы ГПУ-железа  $\mathbf{D}_\mathbf{k}^{\epsilon\text{-Fe}}$  будем использовать экспериментальные данные о фоновых спектрах  $\omega(\mathbf{k})$  и об упругих модулях ГПУ-кобальта [16, 20], поскольку для  $\epsilon$ -Fe аналогичные данные, по-видимому, отсутствуют. Такая модель может быть достаточной для выяснения вида и масштаба деформационных взаимодействий углерода в ГПУ-железе по следующим соображениям. Во-первых, кобальт является соседом железа в таблице Менделеева и сходен с ним по ряду механических и магнитных свойств. Во-вторых, имеющийся опыт расчетов деформационных взаимодействий  $V_d(\mathbf{R})$  в ГЦК- и ОЦК-металлах [2, 10, 14] показывает, что, хотя координатная зависимость  $V_d(\mathbf{R})$  и бывает сложной и осциллирующей, она определяется в основном геометрическими факторами, параметрами Канзаки и общим масштабом фоновых частот и упругих модулей. В то же время изменения формы фоновых спектров от металла к металлу не слишком сильно влияют на вид этой зависимости. Результаты настоящей работы показывают, что это справедливо, видимо, и для деформационных взаимодействий в обсуждаемых ГПУ-сплавах  $\text{MeX}_c$ , что иллюстрируется ниже рис. 3. В то же время общий масштаб функции  $V_d(\mathbf{R})$  сильно зависит также от ряда других, не слишком точно оцениваемых факторов: коэффициента концентрационного расширения  $(du/dc)_\epsilon$  в соотношении (28); температурной зависимости всех структурных, упругих и фоновых параметров, которая при интересующих нас высоких ( $T \gtrsim 1000$  К) может быть значительной [18, 19], и т. д. Поэтому общий масштаб функции  $V_d(\mathbf{R})$  надежнее оценивать из термодинамических данных, как это и делается ниже. Таким образом, все названные геометрические и масштабные факторы в нашем расчете учитываются, так что получаемые при этом значения взаимодействий  $V_d(\mathbf{R})$  могут быть



достаточно реалистичными.

Метод построения динамической матрицы  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}$  для ГПУ-кристалла на основе данных о фоновых частотах  $\omega(\mathbf{k})$  в точках симметрии зоны Бриллюэна и об упругих модулях описан в работе [21]. Там же приводится аналитическое выражение  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}}$  этой матрицы для кобальта, найденное в модели межатомных взаимодействий в металле вплоть до шестой координационной сферы и хорошо описывающее экспериментальные данные [20] о фоновых частотах  $\omega(\mathbf{k})$  в кобальте.

В соответствии со сказанным выше, динамическую матрицу ГПУ-железа  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}}$  мы моделируем, умножая матрицу  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}}$ , найденную в работе [21], на отношение модулей сжатия железа и кобальта, т. е. полагаем

$$\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}} = \mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}} B_{\text{Fe}}/B_{\text{Co}}. \quad (29)$$

Здесь  $B_{\text{Fe}}$  — указанное выше высокотемпературное значение модуля сжатия железа, а  $B_{\text{Co}}$  — экспериментальное значение модуля сжатия кобальта при комнатной температуре, при которой в работе [20] измерялись частоты  $\omega(\mathbf{k})$ , использованные в работе [21] при построении  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}}$ . Соотношение (29) осуществляет обсуждавшееся выше «масштабирование» фонового спектра к используемому нами значению модуля сжатия железа.

Таким образом, в обсуждаемых ниже расчетах деформационных взаимодействий углерода в железе по формуле (11) динамическая матрица моделируется выражением (29). Аналогично, в иллюстративных расчетах, результаты которых показаны ниже на рис. 3 светлыми символами, динамическая матрица моделируется приводимым ниже выражением (31), соответствующим замене в правой части формулы (29) отношения  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}}/B_{\text{Co}}$  на аналогичное отношение для титана,  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Ti}}/B_{\text{Ti}}$ .

В табл. 1 приводятся результаты расчетов деформационных взаимодействий углерода в ГПУ-железе по соотношениям (11)–(29). В этой таблице в строке  $\mathbf{R}_n$  указывается один из эквивалентных векторов решетки пор для  $n$ -й координационной сферы, а векторы  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{h}$  — те же, что в формулах (12)–(14) и табл. 1. Величины  $(R_n/a)_{an}$  и  $(R_n/a)_{nm}$  означают соответственно аналитическое и численное значения отношения  $(|\mathbf{R}_n|/a)$ , где  $a = |\mathbf{b}_s|$  есть расстояние между ближайшими соседями в базовой плоскости ГПУ-кристалла. Буквой « $\nu$ » обозначено отношение  $h/a = c_0/2a$ , численное значение которого, в соответствии с данными работы [17] для  $\varepsilon\text{-Fe}$ , выбрано равным  $\nu = 0.8$ ;  $V_n$  — величина деформационного взаимодействия в  $n$ -й координационной сфере, а

$z_n$  — соответствующее координационное число, т. е. число пор на расстоянии  $R_n$  от данной поры, величина взаимодействия с которыми равна  $V_n$ . Строки с различными  $\xi = f_3/f_1$  указывают значения  $V_n$ , вычисленные при этом  $\xi$ . Рисунок 1 иллюстрирует изменение взаимодействий  $V_n$  с расстоянием между порами  $R_n$ .

Большая часть взаимодействий  $V_n$ , указанных в табл. 1, зависит только от относительного смещения атомов внедрения  $\mathbf{R}_n$ , но не от того, в какой подрешетке полного ГПУ-кристалла,  $a$  или  $b$ , они находятся. Поэтому индексы подрешеток у этих взаимодействий не указаны. Однако для  $n = 10$  и  $n = 18$ , т. е. в 10-й и 18-й координационных сферах решетки пор, происходит «расщепление» взаимодействий: при одном и том же векторе относительного смещения  $\mathbf{R}_n$  атомы внедрения в подрешетке  $a$  и в подрешетке  $b$  взаимодействуют по-разному. Если записывать вектор  $\mathbf{R}_n$  для этих  $n$  в виде суммы продольных и поперечных компонент:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{H}_n,$$

где

$$\mathbf{r}_{10} = \pm(\mathbf{b}_s - \mathbf{b}_{s+1}),$$

$$\mathbf{r}_{18} = \pm(2\mathbf{b}_s - \mathbf{b}_{s\pm 1}), \quad \mathbf{H}_n = \pm 2\mathbf{h},$$

то взаимодействия  $V^{aa}(\mathbf{R}_n)$  и  $V^{bb}(\mathbf{R}_n)$  выражаются через значения  $V_n^{aa}$  и  $V_n^{bb}$  в табл. 1 таким образом:

$$\begin{aligned} V^{aa}[\pm(\mathbf{r}_n + 2\mathbf{h})] &= V^{bb}[\pm(\mathbf{r}_n - 2\mathbf{h})] = V_n^{aa}, \\ V^{bb}[\pm(\mathbf{r}_n + 2\mathbf{h})] &= V^{aa}[\pm(\mathbf{r}_n - 2\mathbf{h})] = V_n^{bb}. \end{aligned} \quad (30)$$

Это различие во взаимодействиях  $V^{aa}(\mathbf{R}_n)$  и  $V^{bb}(\mathbf{R}_n)$  при одном и том же  $\mathbf{R}_n$  связано с тем, что атомы металла, окружающие два данных атома внедрения, в первом и втором случаях расположены по-разному. Таким образом, данное различие связано с различием кристаллической симметрии простой гексагональной решетки пор и более сложной ГПУ-решетки металла, в частности, с отсутствием в ГПУ-решетке симметрии относительно отражений. Эти «расщепления» взаимодействий не отмечались в предшествующих, упрощенных рассмотрении данных проблем [3–5].

Заметим теперь, что для взаимодействий на малых межатомных расстояниях  $R \lesssim a$ , описываемых константами  $V_1$  и  $V_2$ , наши расчеты, как и другие расчеты деформационных взаимодействий [2, 5, 10], дают сильное притяжение:  $V_1, V_2 \lesssim -(9-3) \cdot 10^3$  К. В то же время эксперименты указывают на наличие здесь сильного отталкивания, «блокирования» внедренным атомом соседних позиций внедрения [1, 2, 10]. Это расхождение расчетов с опытом

связано с тем, что выше рассчитывались только деформационные вклады (11) в полные взаимодействия  $V_{i...j}$  гамильтониана (1), а химические взаимодействия  $V_{i...j}^c$  не рассматривались. При малых межатомных расстояниях  $R$ , когда электронные оболочки атомов внедрения начинают перекрываться, химические взаимодействия должны приводить к сильному отталкиванию и их вклад в полные  $V_{i...j}$  становится определяющим [2, 10]. В то же время, если гибридизация электронов атома внедрения и металла невелика (что, согласно имеющимся расчетам [22], можно предполагать для углерода в железе), то с ростом расстояния  $R$  химические взаимодействия  $V^c$  должны быстро падать. Тогда для всех ближайших соседей определяющим может быть только деформационное взаимодействие. В связи с этим в ряде работ [2, 5] использовались модели, в которых короткодействующее отталкивание описывалось с помощью одной-двух феноменологических констант, а остальные взаимодействия считались чисто деформационными. При этом в аустените такая модель, как обсуждается ниже, хорошо описывает наблюдаемые термодинамические свойства.

Для рассматриваемых сплавов  $\epsilon$ -FeC аналогичная модель, в которой отталкивание первых и вторых соседей описывается феноменологическими константами  $V_1$  и  $V_2$ , а остальные взаимодействия  $V_{n \geq 3}$  считаются чисто деформационными, предложена в работе [7]. Значения констант  $V_1$  и  $V_2$ , так же, как и введенного выше параметра  $\xi = f_3/f_1$ , оцениваются в работе [7] из подгонки кривых фазового равновесия между аустенитом и  $\epsilon$ -цементитом, рассчитанных в данной модели, к экспериментальной фазовой диаграмме аустенит–цементит. При этом получаются следующие оценки введенных параметров:  $V_1 \approx 1400$  К,  $V_2 \approx 2900$  К и  $\xi \approx 0.157$ . Будем использовать эти оценки и в настоящей работе, в частности, на рис. 2, где сплошной линией показана зависимость полных взаимодействий атомов углерода  $V_n$  от расстояния между ними  $R_n$  в ГПУ-железе для модели, предложенной в работе [7]. Отметим также, что значения  $V_n$  в табл. 1 включают ряд неточно оцениваемых факторов, отмеченных выше: значение  $du/dc$ , модельное предположение (29) о динамической матрице и т. п. В то же время в работе [7] показано, что при используемой подгонке к фазовой диаграмме аустенит–цементит варьирование значения  $du/dc$  заметно меняет только оценку параметра  $\xi$ , но не значения  $V_n$ , а относительно малая чувствительность  $V_n$  к виду динамической матрицы иллюстрируется рис. 3.

Результаты, представленные в табл. 1 и на

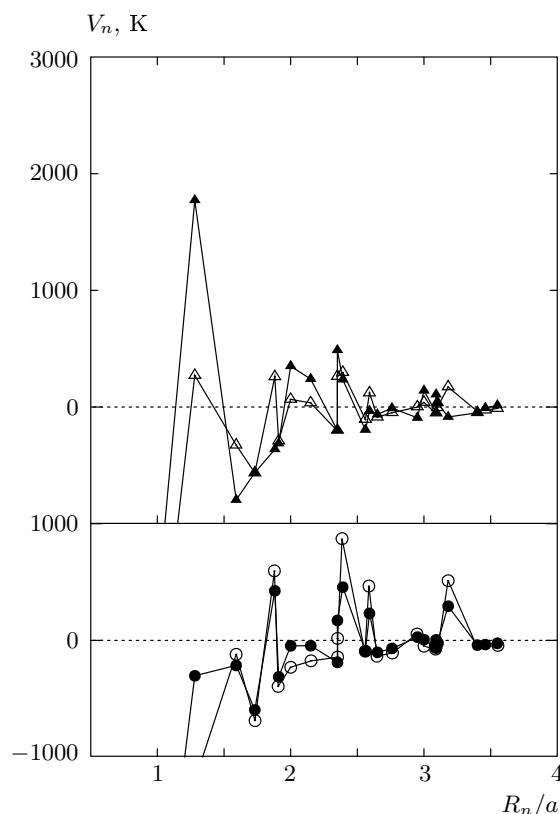


Рис. 1. Изменение деформационных взаимодействий  $V_n^d = V^d(\mathbf{R}_n)$  с межатомным расстоянием  $R_n$  для модели, описанной в тексте, при различных значениях параметра  $\xi = f_3/f_1$ . Значению  $\xi = 0$  соответствуют темные треугольники,  $\xi = 0.08$  — светлые треугольники,  $\xi = 0.12$  — темные кружки и  $\xi = 0.20$  — светлые кружки. Символы соединены линиями для ясности рисунка

рис. 1–3, иллюстрируют ряд качественных различий между взаимодействиями атомов внедрения в ГПУ и в кубических металлах: в ГПУ-металлах эти взаимодействия являются более сильными, более анизотропными и более протяженными. Это видно, в частности, из сравнения взаимодействий атомов углерода в ГПУ- и ГЦК-железе, показанных на рис. 2, или из сравнения зависимостей  $V(\mathbf{R}_n)$  в табл. 1 и аналогичных зависимостей для взаимодействий атомов водорода в ОЦК-ниобии, приведенных в табл. 2 работы [10]. При этом осцилляции в координатной зависимости  $V(\mathbf{R}_n)$  в ГПУ-металлах являются более сильными, чем в кубических металлах, как по амплитуде, так и по протяженности. Качественно эти различия в деформационных взаимодействиях могут быть связаны с тем, что симметрия гексагональной решетки пор в ГПУ-металле существенно

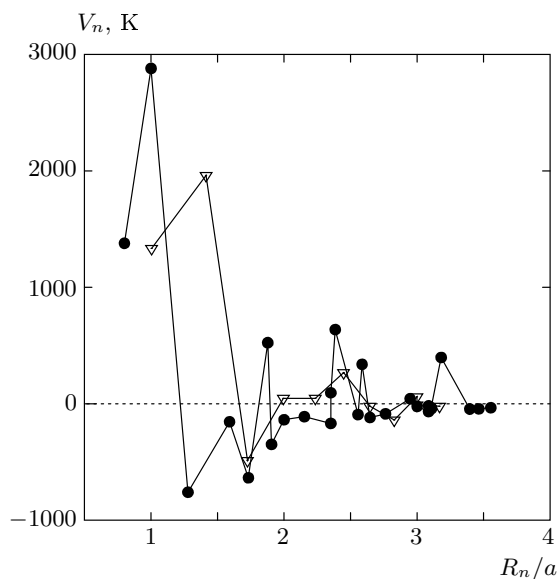


Рис. 2. Полные взаимодействия атомов углерода  $V_n(R_n)$  в различных структурах железа. Темные кружки — ГПУ-железо [7]; светлые треугольники — ГЦК-железо [2]

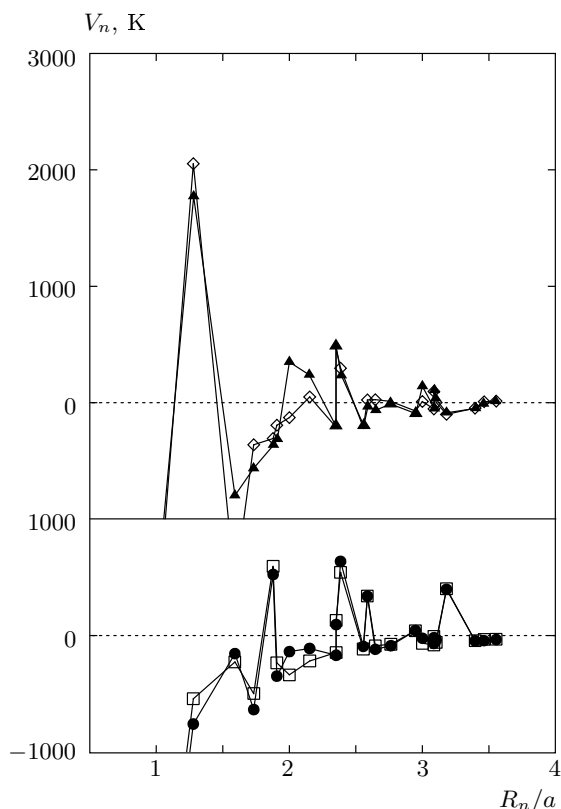


Рис. 3. Сравнение зависимостей  $V_n^d(R_n)$ , вычисленных, как описано в тексте, с использованием для  $D_k^{\epsilon-Fe}$  соотношения (29), содержащего динамическую матрицу и модуль сжатия кобальта (темные символы), с аналогичным расчетом, использующим соотношение (31) с динамической матрицей и модулем сжатия титана (светлые символы). Верхний рисунок соответствует значению  $\xi = f_3/f_1 = 0$ , нижний — значению  $\xi = 0.157$

ниже, чем у кубических решеток пор в кубических кристаллах, что и приводит к росту эффектов кристаллической анизотропии.

Отметим также, что указанные особенности деформационных взаимодействий в сплавах  $\epsilon\text{-MeX}_c$  проявляются только при выполнении расчетов по полной формуле (11), без использования упрощающих приближений типа замены точной динамической матрицы ее аппроксимацией через упругие модули, модели короткодействующих сил Канзаки и т. п., применявшихся другими авторами [3–5]. Зависимости  $V(\mathbf{R}_n)$ , полученные в этих упрощенных расчетах, не проявляют указанных особенностей, являются довольно гладкими, монотонными и кажутся даже более плавными, чем в количественных расчетах для кубических металлов [2, 10]. Это указывает на ненадежность использования упомянутых упрощений для реалистических оценок взаимодействий атомов внедрения в ГПУ-металлах.

Обсудим теперь влияние на взаимодействия  $V_n$  сил Канзаки между ближайшими соседями (для краткости называемых ниже протяженными силами Канзаки), которые в нашей модели описываются ненулевыми значениями параметра  $\xi = f_3/f_1$ . Из табл. 1 и рис. 1 следует, что значения  $V_n$  меняются с  $\xi$  очень резко, особенно для взаимодействий  $V_n$  с  $n$  от 3 до 14, которые вносят основной вклад в термодинамику [7]. Так, например, для то-

го чтобы наблюдаемая упорядоченная по углероду структура в ГПУ-фазе,  $\epsilon$ -цементит, была термодинамически выгоднее других структур (не наблюдаемых на опыте), константа  $V_3$  должна описывать притяжение, т. е. быть отрицательной [7]. В то же время в отсутствие протяженных сил Канзаки, т. е. при  $\xi = 0$ , эта константа описывала бы сильное отталкивание:  $V_3(\xi = 0) \approx 1800$  К и  $\epsilon$ -цементит не мог бы существовать. Это указывает на важность учета протяженных сил Канзаки для адекватного описания взаимодействий атомов внедрения в сплавах  $\epsilon\text{-MeX}_c$ . Таблица 1 и рис. 1 показывают также, что при изменении  $\xi$  вблизи физически интересного значения  $\xi \approx 0.16$  «существенные» взаимодействия  $V_3\text{--}V_{14}$  резко меняются уже в весьма узких интервалах  $\Delta\xi$ . Это облегчает задачу реалистических оце-

нок значений параметра  $\xi$  из расчетов кривых фазового равновесия аустенит-цементит в работе [7], поскольку результаты расчетов оказываются весьма чувствительными к выбору значения  $\xi$ .

Рисунок 3 иллюстрирует зависимость деформационных взаимодействий атомов X в сплаве  $\varepsilon$ -MeX<sub>c</sub> от вида фононного спектра металла Me при использовании в расчетах «масштабированной» динамической матрицы вида (29). Темные символы на рис. 3 соответствуют обсуждавшимся выше значениям  $V_n$ , вычисленным с использованием для  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}}$  соотношения (29), а открытые символы соответствуют аналогичному расчету с заменой в правой части соотношения (29) параметров кобальта на параметры титана:

$$\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}}(\text{Co} \rightarrow \text{Ti}) = \mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Ti}} B_{\text{Fe}}/B_{\text{Ti}}, \quad (31)$$

где  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Ti}}$  — динамическая матрица, построенная в работе [7] на основе экспериментов [20], а экспериментальное значение  $B_{\text{Ti}}$  взято из работы [16].

Заметим, что фононные спектры, использованные при построении динамических матриц  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Co}}$  и  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\text{Ti}}$  в уравнениях (29) и (31), для титана и кобальта различаются весьма заметно, например, в окрестностях точек K, M и  $\Gamma$  зоны Бриллюэна [20, 21]. Тем не менее, наши расчеты показывают, что как характер координатной зависимости  $V^d(\mathbf{R}_n) = V_n^d$ , так и сами значения  $V_n^d$ , для двух использованных моделей динамической матрицы ГПУ-железа,  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}}$  и  $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}^{\varepsilon\text{-Fe}}(\text{Co} \rightarrow \text{Ti})$ , остаются сходными при всех рассмотренных значениях параметра  $\xi = f_3/f_1$ , хотя сами зависимости  $V_n^d$  как от относительного смещения  $\mathbf{R}_n$ , так и от параметра  $\xi$  являются сложными и резкими. Это иллюстрируется результатами, представленными на рис. 3 для  $\xi = 0$  и  $\xi = 0.157$ . Такое сходство значений  $V_n^d$  подтверждает приведенные выше соображения, что деформационные взаимодействия  $V_n^d$  определяются прежде всего геометрическими факторами и значениями параметров Канзакки так же, как и общим масштабом упругих модулей или фононных спектров. В то же время чувствительность  $V_n^d$  к детальному изменению фононных частот  $\omega(\mathbf{k})$  в зоне Бриллюэна является, видимо, не слишком сильной.

#### 4. РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ГЦК-СПЛАВОВ ВНЕДРЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ

При заданном конфигурационном гамильтониане, т.е. взаимодействиях  $V_{i\dots j}$  в формуле (1),

конфигурационные вклады в термодинамику могут быть найдены с использованием моделирования Монте-Карло, и современные методы позволяют выполнять такие вычисления с любой практически нужной точностью. Однако методы Монте-Карло просты и хорошо разработаны только для однородных и равновесных систем, в то время как в приложениях основной интерес имеют неоднородные и неравновесные сплавы. При исследованиях же неравновесных систем стандартные методы Монте-Карло встречаются трудности и число таких исследований пока невелико. Это стимулирует развитие приближенных аналитических статистических подходов, которые могут легко обобщаться также и на случаи неравновесных систем. Ниже мы обсудим три таких подхода, которые описаны в статьях [8, 9]: приближение среднего поля (mean-field approximation, MFA), приближение парных кластеров (pair-cluster approximation, PCA) и тетраэдрический метод кластерных полей (tetrahedron cluster-field approximation, TCA). Эти методы соответствуют разной степени учета корреляций в расположении атомов в сплаве. В простейшем методе, MFA, корреляции не учитываются совсем; в PCA должным образом учитываются парные, но пренебрегается многочастичными корреляциями, а в TCA, кроме парных, учитываются также и все трех- и четырехчастичные корреляции внутри тетраэдра ближайших соседей. При этом условием применимости MFA является малость всех межатомных взаимодействий  $V_{ij}$  сравнительно с температурой  $T$ :  $\beta V_{ij} \ll 1$ , где  $\beta = 1/T$ . Если же это условие не выполнено, то MFA становится неприменимым и нужно применять более точные методы, такие как PCA или TCA. Для сплавов внедрения, как отмечено выше, характерно наличие сильного отталкивания ближайших соседей со значениями констант взаимодействий  $\beta V_{ij} \gtrsim 1$ . Поэтому MFA здесь, как правило, неприменимо, а точность методов PCA или TCA для каждой системы сплавов должна, вообще говоря, исследоваться отдельно [10].

В этом разделе приведем выражения для конфигурационных вкладов в термодинамику неупорядоченных ГЦК-сплавов внедрения в приближениях MFA, PCA и TCA, а в следующем разделе оценим точность каждого из этих приближений для аустенита. Для краткости, индекс «conf» у конфигурационных термодинамических потенциалов в этом разделе будем опускать.

Для рассматриваемого неупорядоченного сплава внедрения MeX<sub>c</sub> среднее заполнение  $\langle n_i \rangle = c_i$  для всех пор одинаково и равно  $c$ . Поэтому выражения

для термодинамического потенциала большого канонического распределения на одну пору  $\Omega$ , свободной энергии на одну пору  $f$  и химического потенциала внедренных атомов  $\mu = \partial f / \partial c$  можно получить из приведенных в работах [8, 9] формул для произвольных распределений  $c_i$ , полагая в этих формулах  $c_i = c$ . Следуя обозначениям работы [9], запишем  $\Omega$ ,  $f$  и производную  $f_c = \partial f / \partial c$  как сумму вклада энтропии смешения идеального раствора и вклада взаимодействий, обозначая эти вклады соответственно индексами «*id*» и «*int*»:

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega^{id} + \Omega^{int}, & f &= f^{id} + f^{int}, \\ f_c &= f_c^{id} + f_c^{int}. \end{aligned} \quad (32)$$

Вклады энтропии идеального раствора в неупорядоченном сплаве даются выражениями

$$\begin{aligned} \Omega^{id} &= T \ln c', & f^{id} &= T(c \ln c + c' \ln c'), \\ f_c^{id} &= T \ln(c/c'), \end{aligned} \quad (33)$$

где  $c' = (1 - c)$ . Вид вкладов взаимодействий  $\Omega^{int}$ ,  $f^{int}$  и  $f_c^{int}$  зависит от используемого приближения и для упрощения обозначений в этих вкладах будем опускать индекс «*int*», указывая только приближение, например  $\Omega_{MFA}^{int} \equiv \Omega^{MFA}$  и т. п. Тогда в простейшем приближении MFA имеем для неупорядоченного сплава

$$\begin{aligned} \Omega^{MFA} &= -\frac{V_0 c^2}{2}, & f^{MFA} &= \frac{V_0 c^2}{2}, \\ f_c^{MFA} &= V_0 c, \end{aligned} \quad (34)$$

где константа  $V_0$  выражается через взаимодействия  $V_n$  и координационные числа  $z_n$  в  $n$ -й координационной сфере как  $V_0 = \sum_n z_n V_n$ .

В приближении PCA конфигурационные вклады в термодинамику неупорядоченного сплава имеют вид [8, 9]

$$\begin{aligned} \Omega^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{n=1} z_n \Omega_n, & f^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{n=1} z_n \varphi_n, \\ f_c^{PCA} &= \sum_{n=1} z_n \lambda_n, \end{aligned} \quad (35)$$

где величины  $\Omega_n$ ,  $\varphi_n$  и  $\lambda_n$  даются такими выражениями:

$$\begin{aligned} \Omega_n &= -T \ln(1 - g_n c^2), & \lambda_n &= T \ln(1 - g_n c), \\ \varphi_n &= \Omega_n + 2c \lambda_n, \\ g_n &= 2f_n / (R_n + 1 + 2cf_n), \\ R_n &= (1 + 4cc' f_n)^{1/2}, \\ f_n &= \exp(-\beta V_n) - 1. \end{aligned} \quad (36)$$

Наконец, в приближении TSA вклады взаимодействий ближайших соседей  $V_1$  вычисляются в приближении тетраэдрического кластера (4-кластера) из четырех пор — ближайших соседей в ГЦК- или ОЦК-решетке, как описано в работах [8, 9], а вклады взаимодействий неближайших соседей описываются в приближении PCA, как в формулах (35). Так, для ГЦК-решетки вместо соотношений (35) имеем в TSA

$$\begin{aligned} \Omega^{TSA} &= \Omega_t + \frac{1}{2} \sum_{n=2} z_n \Omega_n, \\ f^{TSA} &= f_t + \frac{1}{2} \sum_{n=2} z_n \varphi_n, \\ f_c^{TSA} &= \lambda_t + \sum_{n=2} z_n \lambda_n. \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь  $\Omega_n$ ,  $\varphi_n$  и  $\lambda_n$  — те же, что в формулах (36), а вклады взаимодействий ближайших соседей  $\Omega_t$ ,  $f_t$  и  $\lambda_t$  выражаются через статистическую сумму 4-кластера  $Z_t$  и «активность» поры в этом кластере  $y$  таким образом:

$$\begin{aligned} \Omega_t &= -T \ln[Z_t(c')^4], & \lambda_t &= 4T \ln \frac{yc'}{c}, \\ f_t &= \Omega_t + c \lambda_t, \end{aligned} \quad (38)$$

$$Z_t = 1 + 4y + 6\zeta y^2 + 4\zeta^3 y^3 + \zeta^6 y^4, \quad (39)$$

где  $\zeta = \exp(-\beta V_1)$ , а активность поры  $y = y(c, T)$  находится из уравнения

$$c = \frac{y}{Z_t} (1 + 3\zeta y + 3\zeta^3 y^2 + \zeta^6 y^3). \quad (40)$$

## 5. РАСЧЕТЫ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ РАЗЛИЧНЫМИ СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Заметим теперь, что выражения, обсуждавшиеся в разд. 4, описывают только конфигурационные вклады в термодинамические потенциалы  $\Omega = \Omega_{conf}$ ,  $f = f^{conf}$ ,  $\mu = \mu_{conf}$ , но не включают концентрационно-независящие «решеточные» вклады, которые описывают, в частности, изменение химического потенциала атома внедрения при его переходе из чистого вещества X в твердый раствор  $MeX_c$ . Измеряемые же на опыте величины включают эти решеточные вклады. Так, измеряемая активность углерода в аустените относительно графита, определяемая равенством  $a_C = \exp(\beta \Delta \mu)$  (где  $\Delta \mu$  — разность химических потенциалов углерода в аустените и в графите [1]), связана с конфигурационным

химическим потенциалом  $\mu_{conf} = f_c^{conf}$  в формулах (32)–(35) соотношением

$$a_C = \exp(\beta \Delta G_C^\gamma) \exp(\beta \mu_{conf}), \quad (41)$$

где  $\Delta G_C^\gamma = \Delta G_C^\gamma(T)$  имеет смысл решеточной, т. е. неконфигурационной части изменения свободной энергии при переходе атома углерода из графита в  $\gamma$ -железо. Это изменение равно сумме вкладов, связанных с изменением при таком переходе энергии  $E$  и энтропии  $S$ :

$$\Delta G_C^\gamma = \Delta E_C^{\gamma-gr} - T \Delta S_C^{\gamma-gr}, \quad (42)$$

где  $\Delta E_C^{\gamma-gr} = E_C^\gamma - E_C^{gr}$  есть изменение энергии при переходе атома углерода из графита в  $\gamma$ -железо,  $\Delta S_C^{\gamma-gr} = S_C^\gamma - S_C^{gr}$  — возникающее при этом изменение энтропии, а индексы « $\gamma$ » и « $gr$ » соответствуют  $\gamma$ -железу и графиту. Если пренебрегать ангармоническими эффектами как в  $\gamma$ -железе, так и в графите, то при рассматриваемых температурах  $T$ , много больших дебаевской, величина  $\Delta E_C^{\gamma-gr}$  не зависит от  $T$  и равна разности между энергиями неподвижного атома углерода в октопоре  $\gamma$ -железа и в графите, а разность энтропий  $\Delta S_C^{\gamma-gr}$  равна разности утроенных средних логарифмов частот колебаний атома углерода в двух этих состояниях [23]:

$$\Delta S_C^{\gamma-gr} = 3 \ln(\bar{\omega}_C^{gr} / \bar{\omega}_C^\gamma), \quad (43)$$

где  $\bar{\omega}_C^\gamma$  — «среднее геометрическое» значение частоты колебаний, определенное соотношением

$$\ln \bar{\omega}_C^{\gamma,gr} = \langle \ln \omega \rangle_C^{\gamma,gr} = \int d\omega g_C^{\gamma,gr}(\omega) \ln \omega. \quad (44)$$

Здесь  $g_C^\gamma(\omega)$  или  $g_C^{gr}(\omega)$  — плотность колебательных состояний атома углерода в  $\gamma$ -железе или в графите, нормированная на единицу, причем функция  $g_C^\gamma$  определяется как разность полных плотностей колебательных состояний в кристалле  $\gamma$ -железа с атомом углерода и в таком же кристалле без углерода.

Значения  $\Delta G_C^\gamma$  в уравнениях (41) и (42) можно оценить из экспериментальных данных об активности  $a_C$  при малых концентрациях  $c$  с помощью равенства

$$\Delta G_C^\gamma = T \ln(a_C/c) \Big|_{c \rightarrow 0}, \quad (45)$$

которое следует из определения (41) и общего соотношения термодинамики слабых растворов:  $\mu|_{c \rightarrow 0} \rightarrow T \ln c$ , иллюстрируемого равенствами (32) и (33). Результаты таких оценок для аустенита, выполненных Блантером [2], представлены на рис. 4. Видно, что для изучавшихся температур  $T$  от 1000

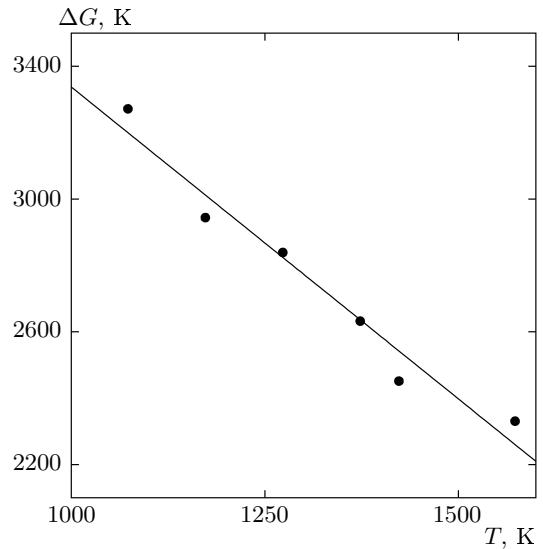


Рис. 4. Экспериментальные значения решеточного вклада  $\Delta G_C^\gamma(T)$  для углерода в аустените, оцененные в работе [2] по соотношениям (45). Прямая соответствует линейной интерполяции этих данных уравнением (46)

до 1500 К экспериментальные данные о зависимости  $\Delta G_C^\gamma(T)$  (несмотря на их очевидный разброс) достаточно хорошо описываются линейным по  $T$  выражением

$$\Delta G_C^\gamma \approx 5217 \text{ К} - 1.88T, \quad (46)$$

показанным на рис. 4 прямой линией. Это можно считать подтверждением использованного предположения об относительной малости здесь ангармонических эффектов и связанных с ними нелинейных по  $T$  вкладов в термодинамические потенциалы. Сравнение соотношений (42) и (46) позволяет также оценить значения энергии и энтропии перехода атома углерода из графита в  $\gamma$ -железо:  $\Delta E_C^{\gamma-gr} \approx 5200 \text{ К}$ ,  $\Delta S_C^{\gamma-gr} \approx 1.88$ .

Соотношения (41) и (45) с экспериментальными значениями  $a_C(c, T)$  можно использовать для оценок взаимодействий  $V_n$  между атомами углерода в аустените [1]. Наиболее полно это было сделано Блантером в работе [2], где для констант взаимодействий  $V_n$  во всех координационных сферах  $n$ , кроме первой, использовалась модель чисто деформационных взаимодействий с короткодействующими силами Канзаки. Константа же взаимодействия ближайших соседей  $V_1$  (для оценок которой деформационная модель, как отмечалось, неприменима) считалась свободным параметром, который при каждой температуре  $T_i$  определялся из под-

гонки вычисленной с этими  $V_n$  концентрационной зависимости  $a_C^{calc}(c, T_i)$  к экспериментальной зависимости  $a_C(c, T_i)$ . Значения же  $a_C^{calc}$  при данных  $V_n$  находились методом Монте-Карло. Используемые при этом значения деформационных взаимодействий  $V_{n \geq 2}$  и среднее значение  $V_1 = \langle V_1(T_i) \rangle$ , полученное в результате подгонки при различных температурах  $T_i$ , указаны в табл. 2. В этой таблице, аналогичной табл. 1,  $a$  — расстояние между ближайшими соседями,  $a_0 = a\sqrt{2}$  — постоянная ГЦК-решетки,  $z_n$  — координационное число. Полученный в работе [2] разброс значений  $V_1(T_i)$ , т. е. масштаб флуктуаций  $\delta = [V_1(T_i) - V_1]/V_1$ , был не слишком велик:  $\delta \approx 0.1-0.2$ . С учетом разброса использованных экспериментальных данных это позволяет считать, что предложенная модель (в которой  $V_n$  предполагаются не зависящими от  $T$ ) не противоречит экспериментам.

Как отмечено выше, результаты моделирования методом Монте-Карло (при его должной вычислительной точности) могут рассматриваться как точные. Поэтому сравнение результатов такого моделирования в работе [2] с результатами аналитических расчетов, описанных в разд. 4, для одной и той же модели взаимодействий  $V_n$ , указанной в табл. 2, позволяет оценить точность приближенных аналитических методов при описании термодинамики аустенита.

Результаты такого сравнения для активности углерода  $a_C(c, T)$  приводятся на рис. 5. Видно, во-первых, что используемая простая модель взаимодействий [2] хорошо описывает экспериментальные данные при всех изученных  $c$  и  $T$ . Во-вторых, видно, что результаты кластерных методов РСА и ТСА практически совпадают с результатами моделирования методом Монте-Карло: максимальные расхождения, заметные только при максимальных  $c \approx 0.1$ , имеют порядок процента. Точность же простого метода МФА, т. е. приближения среднего поля (используемого многими авторами [3, 4, 13]), напротив, очень низка при всех физически интересных  $c$  и  $T$ . Как обсуждалось в работе [10] и выше, неприемлемо низкая точность приближения среднего поля является типичной для сплавов  $MeX_c$  вследствие наличия здесь сильного отталкивания между близко расположенными атомами внедрения. В то же время методы РСА и ТСА, как видно на рис. 5, описывают влияние этого отталкивания с высокой точностью. Поэтому можно думать, что результаты расчетов свойств сплавов внедрения кластерными методами обычно достаточно точны не только качественно, но и количественно.

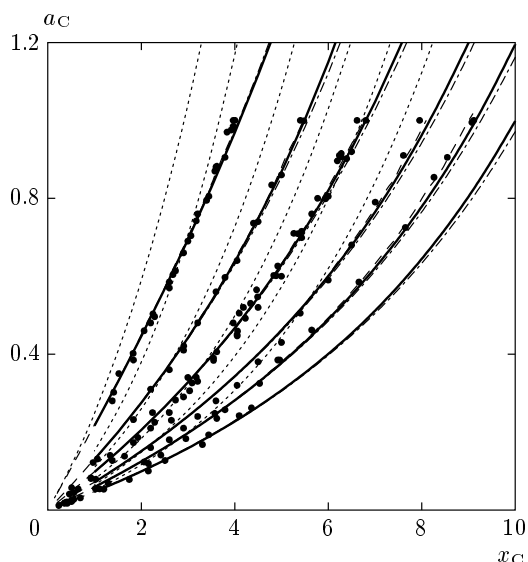


Рис. 5. Зависимость активности углерода  $a_C$  в аустените от концентрации углерода  $x_C = c/(1+c)$  для различных температур  $T$ . Кривые (слева направо) соответствуют температурам  $T = 1073, 1173, 1273, 1373, 1423, 1573$  К. Точки — экспериментальные данные, приведенные в работе [2]. Линии — расчеты с константами взаимодействий  $V_n$  из табл. 2 при использовании следующих методов: штриховые линии — метод Монте-Карло [2]; сплошная линия — ТСА; штрихпунктир — РСА; пунктир — МФА

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты настоящей работы. Она является частью проекта, ставящего целью развитие микроскопической теории высокотемпературных фазовых превращений, происходящих в сплавах железо-углерод. При этом обычный, орторомбический цементит  $Fe_3C$  моделируется его метастабильным аналогом, гексагональным карбидом  $\epsilon-Fe_3C$  ( $\epsilon$ -цементитом), близким к обычному цементиту как по структуре, так и по термодинамическим свойствам [6]. Поэтому для развития в рамках обсуждаемого подхода теории превращений аустенит-цементит нужно, во-первых, построить адекватные физические модели взаимодействий атомов углерода в  $\epsilon$ -цементите и в аустените и, во-вторых, разработать достаточно простые и точные методы расчета статистических свойств этих сплавов.

Для решения первой из названных проблем в разд. 2 развита общая теория деформационных взаимодействий в ГПУ-сплавах внедрения  $MeX_c$  ( $\epsilon-MeX_c$ ). При этом использование в расчетах только ковариантных выражений позволяет не только

Таблица 2. Полные взаимодействия атомов углерода  $V_n$  (в К) в ГЦК-железе в модели Блантера [2]

$2\mathbf{R}_n/a_0$	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411	420
$R_n/a$	1	1.41	1.73	2	2.24	2.45	2.65	2.83	3	3	3.16
$V(\mathbf{R}_n)$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	$V_{11}$
$z_n$	12	6	24	12	24	8	48	6	12	24	24
$V_n$	1334	1961	-487	46	46	267	-23	-139	58	-12	-23

упростить описание сравнительно с предшествующими работами [3–5], но и включить в рассмотрение взаимодействия  $\text{Me}-\text{X}$  (силы Канзаки) любой протяженности. В разд. 3 общие формулы разд. 2 применяются к расчетам деформационных взаимодействий атомов углерода (C–C-взаимодействий) в сплавах  $\varepsilon\text{-FeC}_c$ , с использованием метода построения динамической матрицы ГПУ-металла  $\mathbf{D}_\mathbf{k}^\varepsilon$  на основе данных о фононах в точках симметрии зоны Бриллюэна и об упругих модулях, развитого в работе [21]. При этом, поскольку для  $\varepsilon\text{-Fe}$  экспериментальные данные, необходимые для такого построения, отсутствуют, модельная динамическая матрица  $\mathbf{D}_\mathbf{k}^{\varepsilon\text{-Fe}}$  строится с использованием аналогичных данных для кобальта — структурного и магнитного аналога  $\varepsilon\text{-Fe}$ , а также предположения, что фононные спектры и упругие модули этих двух ГПУ-металлов пропорциональны друг другу. Для более количественных оценок C–C-взаимодействий в сплавах  $\varepsilon\text{-FeC}_c$  используются также результаты другой работы [7], где такие оценки получены из сравнения с опытом кривых фазового равновесия аустенит–цементит, вычисленных на основе развиваемой модели.

Найденные в результате выполненных расчетов взаимодействия  $V_{CC}(\mathbf{R})$  в ГПУ-железе существенно отличаются от аналогичных взаимодействий в кубических металлах, являясь более анизотропными, более дальнедействующими и резче осциллирующими при изменении вектора относительного смещения  $\mathbf{R}$ . Установлено, что для реалистического описания C–C-взаимодействий в сплавах  $\varepsilon\text{-FeC}_c$  нужно учитывать силы Канзаки не менее, чем до третьей координационной сферы, в то время как обычно используемая модель короткодействующих сил Канзаки здесь дает качественно неверное описание. Найденно также, что несмотря на наличие сложных и резких зависимостей деформационных взаимодействий  $V_{XX}(\mathbf{R})$  от величины и протяженности сил Канзаки, а также от масштаба фононных частот и

упругих модулей металла  $\text{Me}$ , эти взаимодействия в сплавах  $\varepsilon\text{-MeX}_c$  оказываются не слишком чувствительными к деталям изменения фононных частот металла  $\text{Me}$  в зоне Бриллюэна. Поэтому использованное в работе моделирование динамической матрицы ГПУ-железа динамической матрицей кобальта представляется оправданным.

В разд. 4 и 5 рассматривается проблема развития адекватных аналитических методов расчета статистических свойств сплавов  $\text{MeX}_c$ . Используется как простое приближение среднего поля (MFA), так и развитые ранее [8, 9] кластерные методы, в которых в отличие от MFA учитываются корреляции в расположении атомов внедрения в сплаве. Все эти аналитические методы применяются к расчетам термодинамической активности атомов углерода  $a_C$  в неупорядоченных ГЦК-сплавах  $\text{FeC}_c$  для модели Блантера [2], дающей весьма точное описание экспериментальных данных о зависимостях  $a_C(c, T)$  в аустените. Сравнение результатов выполненных расчетов с моделированием методом Монте-Карло показывает, что точность простого метода MFA (используемого многими авторами [3, 4, 13]) является неприемлемо низкой при всех физически интересных  $c$  и  $T$ . В то же время результаты кластерных методов практически совпадают с результатами моделирования методом Монте-Карло при всех исследованных температурах и концентрациях. Таким образом, предложенные кластерные методы сочетают простоту вычислений с высокой практической точностью и кажутся перспективными для изучения свойств как равновесных, так и неравновесных сплавов внедрения.

Авторы глубоко благодарны М. С. Блантеру за многочисленные обсуждения и помощь в работе, а также исследовательско-технологическому центру «Аусферр», г. Магнитогорск за инициирование и поддержку этой работы. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-16557).



## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварц, *Термодинамика железо-углеродистых сплавов*, Металлургия, Москва (1972), гл. IV.
2. M. S. Blanter, *J. Alloys Comp.* **291**, 167 (1999).
3. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов*, Наукова Думка, Киев (1989), гл. 3.
4. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофиз. новейшие технол.* **19**, вып. 11, 9 (1997); **20**, вып. 3, 25 (1998).
5. M. S. Blanter and E. V. Granovsky, *J. Alloys Comp.* **335**, 1 (2002); M. S. Blanter, I. S. Golovin, E. V. Granovsky, and H. R. Sinning, *J. Alloys Comp.* **345**, 1 (2002).
6. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, Мир, Москва (1971), гл. 4.
7. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, *ЖЭТФ* **133**, вып. 2 (2008).
8. V. G. Vaks, *Phys. Rep.* **391**, 157 (2004).
9. K. Yu. Khromov, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks, *Phys. Rev. B* **72**, 094207 (2005).
10. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. И. Зиненко, В. Г. Орлов, *ЖЭТФ* **87**, 2030 (1984).
11. D. de Fontaine, *Sol. St. Phys.* **47**, 33 (1994).
12. М. А. Кривоглаз, Е. А. Тихонова, *Укр. физ. ж.* **5**, 174 (1960).
13. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
14. S. V. Beiden and V. G. Vaks, *Phys. Lett. A* **163**, 209 (1992).
15. K. D. Belashchenko, I. R. Pankratov, G. D. Samolyuk, and V. G. Vaks, *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 565 (2002).
16. F. Ducastelle, *J. de Phys.* **31**, 1055 (1970).
17. G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen and L. Stixrude, *J. Phys.: Cond. Matt.* **16**, 1109 (2004).
18. J. Zaretsky and C. Stassis, *Phys. Rev. B* **35**, 4500 (1987).
19. J. Neuhaus, W. Petry and A. Krimmel, *Physica B* **234–236**, 897 (1997).
20. N. Wakabayashi, R. H. Scherm and H. G. Smith, *Phys. Rev. B* **25**, 5122 (1982).
21. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, *ЖЭТФ* **133**, вып. 3 (2008).
22. А. Л. Ивановский, Н. И. Медведева, И. Р. Шейн, М. В. Рыжков, в сб. *Фазовые и структурные превращения в сталях*, вып. 3, Магнитогорск (2003), с. 48.
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995), § 65.