

## К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ АУСТЕНИТ–ЦЕМЕНТИТ В СТАЛЯХ

*В. Г. Вакс\*, К. Ю. Хромов*

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

Поступила в редакцию 11 апреля 2007 г.

Развита микроскопическая модель структуры и термодинамических свойств цементита — упорядоченного карбида железа состава  $Fe_3C_{1-\delta}$ , а также фазовых равновесий между цементитом и аустенитом — неупорядоченным твердым раствором углерода в ГЦК-железе. Даны количественные оценки химических и деформационных взаимодействий атомов углерода в структурах цементита и аустенита, а также «решеточных» вкладов в уравнения равновесия фаз между цементитом и аустенитом, связанных с изменением кристаллической структуры при фазовом переходе. Модель хорошо описывает имеющиеся данные о термодинамике цементита и аустенита и может служить основой для дальнейших микроскопических исследований высокотемпературных фазовых превращений в сталях.

PACS: 61.66.Dk, 81.30.Bx

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является частью проекта, ставящего целью развитие микроскопической теории высокотемпературных диффузионных превращений, реализующихся в процессах производства сталей. Эти превращения включают фазовый переход между структурами аустенита, т. е. неупорядоченного твердого раствора углерода в гранцентрированной кубической (ГЦК) структуре железа, и цементита, т. е. карбида  $Fe_3C$ , структура которого обсуждается ниже; фазовый переход между аустенитом и ферритом, т. е. неупорядоченным твердым раствором углерода в объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре железа, а также переходы из аустенита в двухфазную смесь феррита и цементита, включая переходы перлитного типа с образованием своеобразных пластинчатых структур (см., например, [1–3]). Свойства получающихся сталей резко зависят от кинетических путей превращений, и эти зависимости эмпирически изучаются в металлургии многие годы. Однако микроскопические подходы к исследованиям данных процессов пока не развиты и разработка таких подходов является общей целью работ проекта.

Для простоты будем рассматривать нелегированные стали, т. е. сплавы внедрения железо–углерод. В предыдущей работе [4] исследовались взаимодействия и термодинамические свойства атомов углерода в ГЦК- и ГПУ-железе. В настоящей работе развивается микроскопическая модель фазовых равновесий между аустенитом и цементитом.

В качестве модели обычного цементита  $Fe_3C$  (сmt), содержащего 16 атомов в орторомбической элементарной ячейке и описанного, например, в работе [3], мы будем рассматривать его метастабильную модификацию, гексагональный карбид  $Fe_3C$  с 4 атомами в элементарной ячейке, который является упорядоченным сплавом внедрения углерода в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру железа и описывается ниже. Для краткости сплавы железо–углерод на основе ГЦК- или ГПУ-железа называют соответственно  $\gamma$ -фазой или  $\varepsilon$ -фазой, а гексагональный карбид  $Fe_3C$  называют  $\varepsilon$ -карбидом [3], или  $\varepsilon$ -цементитом. При этом  $\varepsilon$ -цементит используется в настоящей работе в качестве модели обычного цементита не только для того, чтобы упростить описание, но в основном в связи со следующими фактами, отмеченными в работе [3] и цитируемой в ней литературе.

а) Структуры цементита и  $\varepsilon$ -цементита весьма близки: орторомбический  $Fe_3C$  получается

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

из  $\varepsilon$ -цементита путем довольно малых смещений нескольких атомов Fe и C.

б) Имеется ряд экспериментальных указаний на то, что превращение аустенита в цементит происходит через промежуточную фазу  $\varepsilon$ -цементита. Тогда именно переход из аустенита в  $\varepsilon$ -цементит и должен в основном определять кинетику превращения.

Отметим, что наблюдения (б) согласуются со всем опытом изучения структурных превращений в сталях. Так, в монографии [1, с. 73] в качестве опытной закономерности отмечен следующий принцип структурного соответствия: «Превращение... развивается так, чтобы конфигурация атомов исходной фазы... почти сохранялась и в новой фазе... Возникающая кристаллическая решетка новой фазы сопрягается с решеткой исходной фазы... кристаллографическими плоскостями, параметры которых отличаются минимально. Поэтому превращение может привести в первую очередь к образованию метастабильной, а не стабильной фазы, если метастабильная фаза находится в лучшем структурном соответствии с исходной». Поскольку ГПУ-структура  $\varepsilon$ -цементита, очевидно, гораздо ближе к ГЦК-структуре аустенита, чем структура орторомбического цементита, образование промежуточной фазы  $\varepsilon$ -цементита при переходе из аустенита в цементит кажется вероятным и на основании этого принципа структурного соответствия.

Таким образом, в качестве модели фазовых равновесий аустенит–цементит в настоящей работе будут изучаться фазовые равновесия между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом. При этом будут использоваться результаты исследований взаимодействий и термодинамических свойств атомов углерода в ГЦК- и ГПУ-железе, полученные в предыдущей работе [4].

В разд. 2 описываются кристаллические решетки атомов металла и октаэдрических позиций внедрения (пор) в ГПУ-металле, а также геометрия упорядочений атомов углерода по этим порам в структуре  $\varepsilon$ -цементита. В разд. 3 обсуждаются выражения для «конфигурационных» вкладов в термодинамические потенциалы, т. е. тех вкладов, которые связаны с перераспределением атомов внедрения по порам. При этом используются развитые ранее кластерные методы расчетов статистических свойств в сплавах с сильным межатомным взаимодействием [5–8] и исследуется точность этих методов. В разд. 4 обсуждаются уравнения равновесия фаз между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом, которые включают как конфигурационные, так и решеточные вклады, связанные с различием кристаллических структур ГЦК- и ГПУ-железа. В разд. 5 ре-

зультаты разд. 3, 4 и работы [4] используются для детальных расчетов кривых фазового равновесия между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом в плоскости температура–концентрация углерода. Полученные уравнения содержат несколько микроскопических параметров, которые оцениваются из сравнения вычисленных кривых фазового равновесия с экспериментальной фазовой диаграммой аустенит–цементит. Основные выводы приводятся в Заключение.

## 2. ГЕОМЕТРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЙ В $\varepsilon$ -ЦЕМЕНТИТЕ

Будем обозначать рассматриваемые сплавы внедрения общим символом  $\text{MeX}_c$ , где Me означает атом металла, X — атом внедрения, а значение  $c$  связано с концентрацией  $x$  атомов X соотношением  $c = x/(1 - x)$ . Сплавы  $\text{MeX}_c$  на основе ГПУ- или ГЦК-структуры будем обозначать как  $\varepsilon\text{-MeX}_c$  или  $\gamma\text{-MeX}_c$ , и для обоих этих типов сплавов величина  $c$  имеет смысл среднего заполнения октаэдрических пор внедрения атомами X. Обсудим положения этих пор в сплавах  $\varepsilon\text{-MeX}_c$ . Обозначим  $\mathbf{c}_0$  период ГПУ-решетки вдоль гексагональной оси  $z$ , а периоды в базовой плоскости  $(x, y)$  —  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3 = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ . В качестве векторов  $\mathbf{b}_s$  можно взять, например,

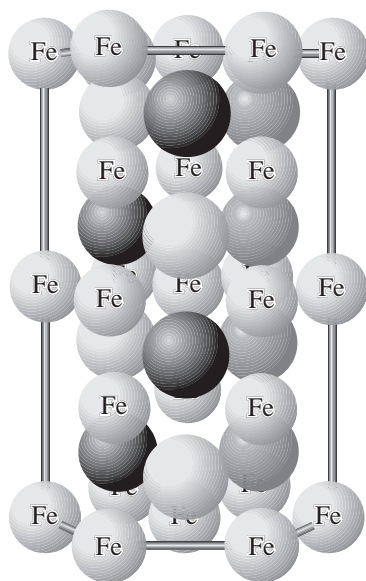
$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= (a, 0, 0), & \mathbf{b}_2 &= a \left( -1/2, \sqrt{3}/2, 0 \right), \\ \mathbf{b}_3 &= a \left( -1/2, -\sqrt{3}/2, 0 \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a = |\mathbf{b}_s|$ . Будем обозначать компоненту векторов решетки вдоль оси  $z$  как  $\mathbf{H}$ , а их «поперечную» компоненту в плоскости  $(x, y)$  —  $\mathbf{r}$ . Плотноупакованные (базовые) плоскости атомов Me имеют значения  $\mathbf{H} = n\mathbf{c}_0$  и  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + \mathbf{h})$ , где  $\mathbf{h} = \mathbf{c}_0/2$  — вектор относительного смещения соседних базовых плоскостей, а базовые плоскости пор имеют значения  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + \mathbf{h}/2)$  и  $\mathbf{H} = (n\mathbf{c}_0 + 3\mathbf{h}/2)$ . При этом поры образуют простую гексагональную решетку с периодами  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  и векторы этой решетки  $\mathbf{R}$  даются выражением

$$\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{H} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + n\mathbf{h}, \quad (2)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n$  — целые числа.

Упорядоченная структура  $\varepsilon$ -цементита в сплаве  $\varepsilon\text{-FeC}_c$  схематически изображена на рис. 1. Эта структура содержит три неэквивалентные подрешетки пор, которые на рис. 1 указаны соответственно черным, светлым и серым цветом и ниже обозначаются  $a$ ,  $b$  и  $d$ . Подрешетка  $a$  обогащена, а подре-



**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры  $\epsilon$ -цементита. Меньшие сферы — атомы железа, большие сферы — позиции внедрения (поры). Черные, светлые или серые поры соответствуют подрешеткам  $a$ ,  $b$  или  $d$ , обсуждаемым в тексте

сетки  $b$  и  $d$  обеднены по атомам углерода относительно среднего по всем порам заполнения  $c$  и при низких температурах весь углерод находится в подрешетке  $a$ . В каждой базовой плоскости  $(x, y)$  любая пора одного типа является центром двух правильных треугольников, образованных порами соответственно второго и третьего типов и повернутых на  $60^\circ$  друг относительно друга. В то же время в плоскостях, прилегающих к данной плоскости сверху и снизу, т. е. смещенных относительно данной плоскости на вектор  $\mathbf{h}$  или  $(-\mathbf{h})$ , заполнения подрешеток  $a$  и  $b$  меняются местами.

Среднее заполнение  $\langle n_{\mathbf{R}} \rangle = c_{\mathbf{R}}$  атомом внедрения поры с координатой  $\mathbf{R}$  в упорядоченных структурах удобно записывать в форме концентрационных волн [6, 9]. Эти волны для  $\epsilon$ -цементита упорядочения обсуждались в работе [9] и выражение для  $c_{\mathbf{R}}$  в терминах этих волн можно записать как

$$c_{\mathbf{R}} = c - \eta \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}) - \zeta \sqrt{3} \exp(i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{R}) \sin(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}). \quad (3)$$

Здесь положения пор  $\mathbf{R}$  даются выражением (2);  $\eta$  и  $\zeta$  — два параметра порядка, а  $\mathbf{k}_s$  и  $\mathbf{k}_h$  — векторы сверхструктуры, направленные соответственно перпендикулярно и параллельно гексагональной оси  $z$ :

$$\mathbf{k}_s = \frac{4\pi\mathbf{b}_3}{3a^2} = -\frac{2\pi(1, \sqrt{3}, 0)}{3a}, \quad (4)$$

$$\mathbf{k}_h = \frac{\pi\mathbf{h}}{h^2} = \pi \left( 0, 0, \frac{1}{h} \right).$$

Соотношения (3) описывают наличие трех неэквивалентных подрешеток  $\rho$ , где  $\rho$  равно  $a$ ,  $b$  или  $d$ , заполнения которых  $c_\rho$  выражаются через среднее по сплаву заполнение  $c$  и параметры порядка  $\eta$  и  $\zeta$  таким образом:

$$c_a = c + \frac{\eta + 3\zeta}{2}, \quad c_b = c + \frac{\eta - 3\zeta}{2}, \quad c_d = c - \eta. \quad (5)$$

При полном упорядочении, когда  $\eta = \zeta = c$ , имеем  $c_a = 3c$  и  $c_b = c_d = 0$ .

Отметим еще, что если выразить заполнения  $c_\rho$  через обобщенные параметры порядка  $\eta$ ,  $\zeta$  и  $\eta_c \equiv c$  по общей формуле (30) из работы [6]:

$$c_\rho = \sum_p e_{\rho p} \eta_p, \quad (6)$$

то для коэффициентов  $e_{\rho p}$  из уравнений (5) имеем

$$e_{ac} = e_{bc} = e_{dc} = 1, \quad e_{a\eta} = e_{b\eta} = 1/2,$$

$$e_{d\eta} = -1, \quad e_{a\zeta} = 3/2, \quad (7)$$

$$e_{b\zeta} = -3/2, \quad e_{d\zeta} = 0.$$

### 3. КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ВКЛАДЫ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ $\epsilon$ -ЦЕМЕНТИТА В ПРИБЛИЖЕНИЯХ ПАРНЫХ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Распределения атомов  $X$  по порам  $i$  в сплаве  $\text{MeX}_c$  удобно задавать с помощью чисел заполнения  $n_i$ , равных единице, если пора  $i$  занята атомом  $X$ , и нулю, если пора вакантна. Энергии различных распределений  $\{n_i\}$  описывают с помощью конфигурационного гамильтониана  $H_{conf}$ , имеющего вид суммы произведений  $n_i \dots n_k$ , коэффициенты при которых называют эффективными взаимодействиями  $V_{i\dots k}$ :

$$H_{conf}\{n_i\} = \sum_{i>j} V_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} V_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (8)$$

Вклады в термодинамические функции, связанные со статистическим усреднением гамильтониана (8), называют конфигурационными. Как обсуждается в работах [4, 10] и ниже, для описания этих вкладов в сплавах железо–углерод достаточно, видимо, учитывать только парные взаимодействия, т. е. только

первую сумму в выражении (8). Значения эффективных взаимодействий  $V_{ij}$  для  $\epsilon$ -цементита оцениваются в разд. 5 настоящей работы, и результаты этих оценок приведены в табл. 1, обсуждаемой ниже.

В работе [4] отмечено также, что при заданном гамильтониане (8) термодинамические свойства наиболее точно можно рассчитывать, используя моделирование по методу Монте-Карло. Однако для приложений нужно развитие приближенных аналитических методов, которые можно было бы применять также к неоднородным и неравновесным сплавам, где стандартное моделирование методом Монте-Карло встречает трудности. В работах [5–8] были развиты три таких подхода, которые соответствуют разной степени учета корреляций в расположении атомов в сплаве: приближение среднего поля (mean-field approximation, MFA), приближение парных кластеров (pair-cluster approximation, PCA) и тетраэдрический метод кластерных полей (tetrahedron cluster-field approximation, TCA). 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 тетраэдров ближайших соседей. При этом условием применимости MFA является малость всех межатомных взаимодействий  $V_{ij}$  сравнительно с температурой  $T$ :  $V_{ij} \ll T$ . Как отмечено в работах [4, 11] и видно в табл. 1, для сплавов внедрения, включая сплавы железо–углерод, характерно наличие сильного отталкивания ближайших атомов внедрения со значениями взаимодействий  $V_{ij} \gtrsim T$ . Поэтому приближение MFA здесь не применимо, расчеты же методами PCA и TCA, как обсуждается в работе [4] и ниже, могут быть достаточно точными.

Ниже мы сначала приведем общие выражения PCA и TCA [5–8] для конфигурационных вкладов в термодинамику при произвольных распределениях  $c_i = \langle n_i \rangle$ , где усреднение может соответствовать как равновесному, так и неравновесному состоянию, а затем применяем их к структуре  $\epsilon$ -цементита.

Полную свободную энергию  $F = F\{c_i\}$  можно выразить через термодинамический потенциал большого канонического распределения  $\Omega_{tot} = -T \ln Z_{tot}$  и химические потенциалы пор  $\lambda_i = \partial F / \partial c_i$  по общему соотношению (10) из работы [6]:

$$F = \Omega_{tot} + \sum_i \lambda_i c_i. \quad (9)$$

Поэтому ниже в уравнениях (10)–(17) мы приводим

только величины  $\Omega_{tot}$  и  $\lambda_i$ . В этих величинах удобно выделять вклады энтропии смешения идеального раствора и вклады взаимодействий, указывая их соответственно индексами «*id*» и «*int*»:

$$\Omega_{tot} = \Omega_{id}^{tot} + \Omega_{int}^{tot}, \quad \lambda_i = \lambda_i^{id} + \lambda_i^{int}. \quad (10)$$

Вклады идеального раствора  $\Omega_{id}^{tot}$  и  $\lambda_i^{id}$  при любых  $c_i$  просто выражаются через величины  $c_i$  и  $c'_i = (1 - c_i)$ :

$$\Omega_{id}^{tot} = T \sum_i \ln c'_i, \quad \lambda_i^{id} = T \ln \left( \frac{c_i}{c'_i} \right). \quad (11)$$

Вид членов со взаимодействием,  $\Omega_{int}^{tot}$  и  $\lambda_i^{int}$ , зависит от используемого приближения, и для краткости в этих членах мы будем опускать индекс «*int*», указывая только приближение. В PCA функции  $\Omega_{int}^{tot}$  и  $\lambda_i^{int}$  даются выражениями (14) из работы [6]:

$$\Omega_{PCA}^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} \delta_{ij,n} \Omega_n^{ij}, \quad \lambda_i^{PCA} = \sum_{j,n} \delta_{ij,n} \lambda_{ni}^{ij}. \quad (12)$$

Здесь  $\delta_{ij,n} = 1$ , если поры  $i$  и  $j$  являются  $n$ -ми соседями в решетке,  $\delta_{ij,n} = 0$  для всех других  $i$  и  $j$ , и введены удобные для дальнейшего обозначения для вкладов в полные величины  $\Omega_{PCA}^{tot}$  и  $\lambda_i^{PCA}$  каждого из взаимодействий  $V_{ij} = V_n$ :

$$\Omega_n^{ij} = -T \ln(1 - c_i c_j g_n^{ij}), \quad \lambda_{ni}^{ij} = T \ln(1 - g_n^{ij} c_j), \quad (13)$$

где функция  $g_n^{ij}$  следующим образом выражается через  $c_i$ ,  $c_j$  и функцию Майера  $f_n = [\exp(-\beta V_n) - 1] c \beta = 1/T$ :

$$g_n^{ij} = 2f_n / [R_n^{ij} + 1 + f_n(c_i + c_j)], \quad R_n^{ij} = \{ [1 + (c_i + c_j)f_n]^2 - 4c_i c_j f_n (f_n + 1) \}^{1/2}. \quad (14)$$

Результаты приближения MFA получаются из PCA разложением по параметрам  $\beta V_n$ , которые в MFA предполагаются малыми. При этом функции  $f_n$ ,  $g_n^{ij}$ ,  $\Omega_n^{ij}$  и  $\lambda_{ni}^{ij}$  в соотношениях (12)–(14) заменяются их линеаризованными по  $\beta V_n$  выражениями:

$$f_n \rightarrow (-\beta V_n), \quad g_n^{ij} \rightarrow (-\beta V_n), \quad \Omega_n^{ij} \rightarrow (-\beta V_n) c_i c_j, \quad \lambda_{ni}^{ij} \rightarrow \beta V_n c_j. \quad (15)$$

В методе TCA, описанном в работах [5–8], решетка пор разбивается на базисные тетраэдрические кластеры ближайших соседей (4-кластеры), внутри которых взаимодействия атомов учитываются точно, а взаимодействия с окружением — в приближении PCA. В качестве 4-кластеров в рассматриваемой гексагональной решетке пор удобно взять призматические тетраэдры, вершины которых для каждого

**Таблица 1.** Взаимодействия атомов углерода  $V(\mathbf{R}_n) = V_n$  (в К) в  $\epsilon$ -цементите, оцененные в разд. 5 из сравнения модельных расчетов с экспериментами

$\mathbf{R}_n$	$\mathbf{h}$	$\mathbf{b}_1$	$\mathbf{b}_1 + \mathbf{h}$	$2\mathbf{h}$	$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$	$\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{h}$	$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + \mathbf{h}$	$2\mathbf{b}_1$	$2\mathbf{b}_1 + \mathbf{h}$
$(R_n/a)_{an}$	$\nu$	1	$(1 + \nu^2)^{1/2}$	$2\nu$	$(3)^{1/2}$	$(1 + 4\nu^2)^{1/2}$	$(3 + \nu^2)^{1/2}$	2	$(4 + \nu^2)^{1/2}$
$(R_n/a)_{num}$	0.8	1	1.28	1.6	1.73	1.89	1.91	2	2.15 <sub>+</sub>
$z_n$	2	6	12	2	6	12	12	6	12
$V_n$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$
	1400	2900	-760	-156	-637	524	-348	-138	-111

$\mathbf{R}_n$	$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{h}$	$3\mathbf{h}$	$2\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{h}$	$\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{h}$	$2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$	$2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + \mathbf{h}$
$(R_n/a)_{an}$	$(3 + 4\nu^2)^{1/2}$	$3\nu$	$2(1 + \nu^2)^{1/2}$	$(1 + 9\nu^2)^{1/2}$	$7^{1/2}$	$(7 + \nu^2)^{1/2}$
$(R_n/a)_{num}$	2.36	2.4	2.56	2.6	2.65	2.76
$z_n$	6	6	2	12	12	24
$V_n$	$V_{10a}$	$V_{10b}$	$V_{11}$	$V_{12}$	$V_{13}$	$V_{14}$
	-170	94	637	-94	338	-119

$\mathbf{R}_n$	$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + 3\mathbf{h}$	$3\mathbf{b}_1$	$2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{h}$	$3\mathbf{b}_1 + \mathbf{h}$	$4\mathbf{h}$	$3\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{h}$	$2\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2$
$(R_n/a)_{an}$	$(3 + 9\nu^2)^{1/2}$	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
$z_n$	12	6	12	12	2	12	6
$V_n$	$V_{16}$	$V_{17}$	$V_{18a}$	$V_{18b}$	$V_{19}$	$V_{20}$	$V_{21}$
	42	-24	-68	-19	-39	397	-45

узла решетки с координатой  $\mathbf{R}$  из формулы (2) расположены в точках  $\mathbf{R}$ ,  $(\mathbf{R}+\mathbf{h})$ ,  $(\mathbf{R}+\mathbf{b}_1)$  и  $(\mathbf{R}-\mathbf{b}_2)$ . Совокупность всех таких тетраэдров дает разбиение решетки пор на «неперекрывающиеся» (т. е. касающиеся только в вершинах) 4-кластеры, что, как обсуждалось в работе [5], обеспечивает внутреннюю самосогласованность и высокую точность метода в обычных случаях, когда внекластерные взаимодействия не слишком велики. Эти 4-кластеры включают в себя все взаимодействия в первой и второй координационных сферах,  $V_1$  и  $V_2$  (которые являются самыми сильными), а также 4 (из 12) взаимодействий  $V_3$  в третьей координационной сфере. При этом каждый узел гексагональной решетки входит в 4 прилегающих к нему кластера. Таким образом, базисные 4-кластеры здесь являются геометрически сходными с использовавшимися ранее для ГЦК-решеток [5] и ОЦК-решеток [7]. Поэтому можно ожидать, что и

точность метода при интересующих нас не слишком низких температурах здесь будет столь же высокой, как для систем, изучавшихся ранее [5, 7].

Выражения ТСА для  $\Omega^{tot}$  и  $\lambda_i$  в общем соотношении (9) обобщают уравнения (16) из работы [6] для ГЦК-решетки:

$$\Omega_{TCA}^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n,PCA} \delta_{ij,n} \Omega_n^{ij} - \sum_{\{ijkl\} \in t_{no}} T \ln(Z_{ijkl} c'_i c'_j c'_k c'_{lat}), \quad (16)$$

$$\lambda_i^{TCA} = \sum_{j,n,PCA} \delta_{ij,n} \lambda_{ni}^{ij} + \sum_{\{jkl\} \in t_{no}^i} T \ln(y_i^{ijkl} c'_i / c_i). \quad (17)$$

Здесь в первых суммах индекс « $n, PCA$ » означает, что суммирование происходит по тем взаимодействиям  $V_{ij}$ , которые не входят в 4-кластеры и описываются в PCA, а  $\Omega_n^{ij}$  и  $\lambda_{ni}^{ij}$  даются выражениями (13). Последние суммы в формулах (16) и (17) описывают вклады взаимодействий внутри 4-кластера, описываемые в TCA. При этом символы « $\{ijkl\} \in t_{no}$ » или « $\{jkl\} \in t_{no}^i$ » у этих сумм указывают, что сумма берется соответственно по всем неперекрывающимся базисным тетраэдрам или по четырем таким тетраэдрам, включающим пору  $i$  [5]. Величина  $Z_{ijkl} = Z_\alpha$  в формуле (16) есть статистическая сумма 4-кластера, являющаяся полиномом от активностей пор кластера  $y_s^\alpha$ , определенных в работе [5]. Для 4-кластеров в ГЦК- и ОЦК-решетках выражения  $Z_\alpha$  через активности  $y_s^\alpha$  и уравнения для нахождения  $y_s^\alpha$  через заполнения узлов  $c_s$  приведены в работах [6, 7]. Обобщим эти соотношения на рассматриваемый случай 4-кластеров в гексагональной решетке.

Будем нумеровать пору с координатой  $\mathbf{R}$ ,  $(\mathbf{R} + \mathbf{h})$ ,  $(\mathbf{R} + \mathbf{b}_1)$ , или  $(\mathbf{R} - \mathbf{b}_2)$  в 4-кластере индексом 1, 2, 3, или 4, а статистическую сумму  $Z_\alpha$ , соответствующую этому кластеру, обозначим  $Z_{1234}$ . Отметим, что здесь (в отличие от случая ГЦК-решетки) геометрически эквивалентны не все поры 4-кластера, а только поры 3 и 4. Эти поры не эквивалентны как поре 1, являющейся нижним концом ребра 1-2, нормального к базовой плоскости, в которой лежит треугольное основание тетраэдра 1-3-4, так и узлу 2, являющемуся верхним концом этого ребра и лежащему в соседней базовой плоскости. При этом статистическая сумма  $Z_{1234}$  выражается через активности пор в кластере  $y_s$  таким образом:

$$\begin{aligned}
 Z_{1234} = & 1 + (y_1 + y_2 + y_3 + y_4) + \\
 & + [\xi_1 y_1 y_2 + \xi_2 (y_1 y_3 + y_3 y_4 + y_4 y_1) + \xi_3 y_2 (y_3 + y_4)] + \\
 & + [\xi_1 \xi_2 \xi_3 y_1 y_2 (y_3 + y_4) + \xi_2^3 y_1 y_3 y_4 + \xi_2 \xi_3^2 y_2 y_3 y_4] + \\
 & + \xi_1 \xi_2^3 \xi_3^2 y_1 y_2 y_3 y_4, \quad (18)
 \end{aligned}$$

где  $\xi_n = \exp(-\beta V_n)$ . Уравнения (18) из работы [6] для нахождения активностей  $y_s$  через средние заполнения пор  $c_s$  здесь принимают вид

$$\begin{aligned}
 c_1 = & \frac{y_1}{Z} \left\{ 1 + [\xi_1 y_2 + \xi_2 (y_3 + y_4)] + \right. \\
 & + [\xi_1 \xi_2 \xi_3 y_2 (y_3 + y_4) + \xi_2^3 y_3 y_4] + \\
 & \left. + \xi_1 \xi_2^3 \xi_3^2 y_2 y_3 y_4 \right\}, \\
 c_2 = & \frac{y_2}{Z} \left\{ 1 + [\xi_1 y_1 + \xi_3 (y_3 + y_4)] + \right. \\
 & + [\xi_1 \xi_2 \xi_3 y_1 (y_3 + y_4) + \xi_2 \xi_3^2 y_3 y_4] + \\
 & \left. + \xi_1 \xi_2^3 \xi_3^2 y_1 y_3 y_4 \right\}, \quad (19) \\
 c_3 = & \frac{y_3}{Z} \left\{ 1 + [\xi_3 y_2 + \xi_2 (y_1 + y_4)] + \right. \\
 & + [\xi_1 \xi_2 \xi_3 y_1 y_2 + \xi_2^3 y_1 y_4 + \xi_2 \xi_3^2 y_2 y_4] + \\
 & \left. + \xi_1 \xi_2^3 \xi_3^2 y_1 y_2 y_4 \right\}, \\
 c_4 = & \frac{y_4}{Z} \left\{ 1 + [\xi_3 y_2 + \xi_2 (y_1 + y_3)] + \right. \\
 & + [\xi_1 \xi_2 \xi_3 y_1 y_2 + \xi_2^3 y_1 y_3 + \xi_2 \xi_3^2 y_2 y_3] + \\
 & \left. + \xi_1 \xi_2^3 \xi_3^2 y_1 y_2 y_3 \right\},
 \end{aligned}$$

где  $Z = Z_{1234}$ .

Применим теперь общие выражения (9)–(19) к упорядоченной структуре с заполнением подрешеток  $c_\rho$ . С учетом дальнейших приложений вместо полной свободной энергии  $F$  и полного термодинамического потенциала  $\Omega_{tot}$  приведем их значения на одну пору,  $f = F/N$  и  $\Omega = \Omega_{tot}/N$ , где  $N$  — полное число пор, которое в сплавах  $\varepsilon\text{-MeX}_c$  и  $\gamma\text{-MeX}_c$  равно числу атомов Me. Вместо же химических потенциалов пор  $\lambda_i = \partial F / \partial c_i$  приведем производные свободной энергии по обобщенным параметрам порядка  $\eta_p$ , т. е. величины  $f_p = \partial f / \partial \eta_p$ . Эти параметры порядка в общем случае определяются равенством (20) из работы [6], а для структуры  $\varepsilon$ -цементита они даются уравнениями (5) и (6). Отметим, что производные  $f_p$  являются важной характеристикой упорядочений и фазовых равновесий в сплаве. Так, равновесные значения параметров порядка  $\eta$  и  $\zeta$  должны минимизировать свободную энергию и, следовательно, могут определяться из уравнений  $f_\eta = \partial f / \partial \eta = 0$  и  $f_\zeta = \partial f / \partial \zeta = 0$ . Производная же  $f_c = \partial f / \partial c$  есть химический потенциал атомов X в сплаве  $\text{MeX}_c$ , и равенство этих химических потенциалов в разных фазах есть основное условие межфазного равновесия.

Для величин  $f$ ,  $\Omega$  и  $f_p$  соотношения, аналогичные (10), принимают вид

$$\begin{aligned}
 f = f_{id} + f_{int}, \quad \Omega = \Omega_{id} + \Omega_{int}, \\
 f_p = f_p^{id} + f_p^{int}. \quad (20)
 \end{aligned}$$

В равенствах (20) вклады идеального раствора

для упорядоченной структуры даются выражениями

$$f^{id} = \sum_{\rho} \nu_{\rho} f_{\rho}^{id}, \quad \Omega^{id} = T \sum_{\rho} \nu_{\rho} \Omega_{\rho}^{id}, \quad (21)$$

$$f_p^{id} = T \sum_{\rho} \nu_{\rho} e_{\rho p} \ln \left( \frac{c_{\rho}}{c'_{\rho}} \right), \quad (22)$$

где  $f_{\rho}^{id} = T(c_{\rho} \ln c_{\rho} + c'_{\rho} \ln c'_{\rho})$ ,  $\Omega_{\rho}^{id} = T \ln c'_{\rho}$ ,  $c'_{\rho} = (1 - c_{\rho})$ ,  $\nu_{\rho}$  — относительная доля узлов типа  $\rho$  в данной структуре и коэффициенты  $e_{\rho p}$  те же, что в равенствах (6) и (7). При упорядочении в  $\varepsilon$ -цементе значения  $\nu_{\rho}$ , как видно на рис. 1, для всех трех подрешеток одинаковы:  $\nu_a = \nu_b = \nu_d = 1/3$ . Поэтому соотношения (21) здесь принимают вид

$$\begin{aligned} \Omega^{id} &= \frac{1}{3} (\Omega_a^{id} + \Omega_b^{id} + \Omega_d^{id}), \\ f^{id} &= \frac{1}{3} (f_a^{id} + f_b^{id} + f_d^{id}), \end{aligned} \quad (23)$$

а выражения для производных  $f_p^{id}$  получаются путем подстановки в соотношения (22) коэффициентов  $e_{\rho p}$  из формул (7):

$$\begin{aligned} f_c^{id} &= \frac{1}{3} T \ln \left( \frac{c_a c_b c_d}{c'_a c'_b c'_d} \right), \\ f_n^{id} &= \frac{1}{6} T \ln \left[ \frac{c_a c_b (c'_d)^2}{c'_a c'_b c_d^2} \right], \\ f_{\zeta}^{id} &= \frac{1}{2} T \ln \left( \frac{c_a c'_b}{c'_a c_b} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Вклады взаимодействий  $f_{int}$ ,  $\Omega_{int}$  и  $f_p^{int}$  в формулах (20) в приближении PCA (12)–(14) для упорядоченной структуры даются выражениями (35) из работы [6]:

$$\begin{aligned} f^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{\rho, n, \sigma} \nu_{\rho} z_{n\rho}^{\sigma} \varphi_n^{\rho\sigma}, \\ \Omega^{PCA} &= \frac{1}{2} \sum_{\rho, n, \sigma} \nu_{\rho} z_{n\rho}^{\sigma} \Omega_n^{\rho\sigma}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$f_p^{PCA} = \sum_{\rho, n, \sigma} \nu_{\rho} e_{\rho p} z_{n\rho}^{\sigma} \lambda_{n\rho}^{\rho\sigma}. \quad (26)$$

В этих равенствах  $z_{n\rho}^{\sigma}$  — число узлов типа  $\sigma$  в  $n$ -й координационной сфере узла типа  $\rho$ , а величины  $\varphi_n^{\rho\sigma}$ ,  $\Omega_n^{\rho\sigma}$ ,  $\lambda_{n\rho}^{\rho\sigma}$  получаются из общих формул (13) и (14) заменой индексов пор  $i$  и  $j$  на индексы подрешеток  $\rho$  и  $\sigma$ , т. е. на  $a$ ,  $b$  или  $d$ :

$$\begin{aligned} \varphi_n^{\rho\sigma} &= \Omega_n^{\rho\sigma} + c_{\rho} \lambda_{n\rho}^{\rho\sigma} + c_{\sigma} \lambda_{n\sigma}^{\rho\sigma}, \\ \Omega_n^{\rho\sigma} &= -T \ln(1 - g_n^{\rho\sigma} c_{\rho} c_{\sigma}), \\ \lambda_{n\rho}^{\rho\sigma} &= T \ln(1 - g_n^{\rho\sigma} c_{\sigma}). \end{aligned} \quad (27)$$

Для явных расчетов по формулам (25) и (26) нужно найти величины  $z_{n\rho}^{\sigma}$  в структуре  $\varepsilon$ -цементита, т. е. число узлов типа  $\sigma$  в  $n$ -й координационной сфере каждого узла типа  $\rho$ . Это можно сделать с помощью рис. 1, а также табл. 1, в которой приводятся ряд геометрических характеристик структуры  $\varepsilon$ -цементита. Так, в строке  $\mathbf{R}_n$  этой таблицы указывается один из эквивалентных векторов решетки пор для  $n$ -й координационной сферы, причем векторы  $\mathbf{b}_s$  и  $\mathbf{h}$  — те же, что в формуле (2). Величины  $(R_n/a)_{an}$  и  $(R_n/a)_{num}$  означают соответственно аналитическое и численное значения отношения  $(|\mathbf{R}_n|/a)$ , где  $a = |\mathbf{b}_s|$ . Величина  $\nu$  — отношение  $h/a = c_0/2a$ , численное значение которого, в соответствии с данными [12] для  $\varepsilon$ -Fe, выбрано равным  $\nu = 0.8$ ;  $V_n$  — величина 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  $V_n$ . При этом для  $n = 10$  и  $n = 18$  в табл. 1 приводятся два значения,  $V_{na}$  и  $V_{nb}$ , которые в работе [4] обозначались как  $V_n^{aa}$  и  $V_n^{bb}$  и которые соответствуют обсуждаемому там «расщеплению» взаимодействий  $V_n$  при этих  $\mathbf{R}_n$ , связанному с двумя возможными типами расположения атомов Me относительно данной пары атомов X при одном и том же значении вектора гексагональной решетки  $\mathbf{R}_n$ , соединяющего эти атомы.

Из формул (13)–(15) следует, что термодинамический вклад каждого из взаимодействий  $V_n$  пропорционален отношению  $V_n/T$ . Таблица 1 показывает, что при рассматриваемых  $T \gtrsim 1000$  К и  $n > 20$  эти отношения малы, в то время как при  $n = 20$  данный вклад еще не слишком мал. Поэтому в термодинамических расчетах мы учитывали взаимодействия первых 20 соседей. Значения  $z_{n\rho}^{\sigma}$  для этих  $n \leq 20$ , найденные с помощью рис. 1 и табл. 1, приводятся в табл. 2.

Подставляя значения  $z_{n\rho}^{\sigma}$  из табл. 2 в выражения (25), можно записать выражение для  $\Omega_{PCA}$  в структуре  $\varepsilon$ -цементита в таком виде:

$$\begin{aligned} \Omega_{PCA} &= \frac{1}{3} \left( 2\tilde{\Omega}_1^{ab} + \tilde{\Omega}_1^{dd} \right) + \left( \tilde{\Omega}_2^{ab} + \tilde{\Omega}_2^{ad} + \tilde{\Omega}_2^{bd} \right) + \\ &+ \left( \tilde{\Omega}_3^{aa} + \tilde{\Omega}_3^{bb} + 2\tilde{\Omega}_3^{ad} + 2\tilde{\Omega}_3^{bd} \right) + \\ &+ \frac{1}{3} \left( \tilde{\Omega}_4^{aa} + \tilde{\Omega}_4^{bb} + \tilde{\Omega}_4^{dd} \right). \end{aligned} \quad (28)$$

Таблица 2. Значения координационных чисел  $z_{n\rho}^\sigma$  в структуре  $\epsilon$ -цементита для взаимодействий  $V_n$  с  $n \leq 20$

$n$	1, 11	2, 8	3, 9, 13	4, 20	5, 10a, 10b, 17	6, 12, 14, 18a, 18b	7, 16, 19	15
$z_{na}^a = z_{nb}^b$	—	—	6	2	6	—	—	12
$z_{na}^b = z_{nb}^a$	2	3	—	—	—	6	12	—
$z_{nd}^d$	2	—	—	2	6	—	12	—
$z_{na}^d = z_{nb}^d = z_{nd}^a = z_{nd}^b$	—	3	6	—	—	6	—	12

Здесь введены сокращенные обозначения для вкладов одинаковой симметрии от различных взаимодействий  $V_n$  из табл. 1:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_1^{\rho\sigma} &= \Omega_1^{\rho\sigma} + 6(\Omega_7^{\rho\sigma} + \Omega_{16}^{\rho\sigma} + \Omega_{19}^{\rho\sigma}) + \Omega_{11}^{\rho\sigma}, \\ \tilde{\Omega}_2^{\rho\sigma} &= \Omega_2^{\rho\sigma} + 2(\Omega_6^{\rho\sigma} + \Omega_{12}^{\rho\sigma} + \Omega_{14}^{\rho\sigma}) + \\ &\quad + \Omega_8^{\rho\sigma} + 2(\Omega_{18a}^{\rho\sigma} + \Omega_{18b}^{\rho\sigma}), \\ \tilde{\Omega}_3^{\rho\sigma} &= \Omega_3^{\rho\sigma} + \Omega_9^{\rho\sigma} + \Omega_{13}^{\rho\sigma} + 2\Omega_{15}^{\rho\sigma}, \\ \tilde{\Omega}_4^{\rho\sigma} &= \Omega_4^{\rho\sigma} + 3(\Omega_5^{\rho\sigma} + \Omega_{17}^{\rho\sigma}) + \\ &\quad + 3(\Omega_{10a}^{\rho\sigma} + \Omega_{10b}^{\rho\sigma}) + \Omega_{20}^{\rho\sigma}, \end{aligned} \tag{29}$$

где  $\Omega_n^{\rho\sigma}$  — те же, что в формуле (13).

Вклад  $f_{PCA}$  в (25) аналогичен по форме выражению  $\Omega_{PCA}$  в (28):

$$\begin{aligned} f_{PCA} &= \frac{1}{3} (2\tilde{\varphi}_1^{ab} + \tilde{\varphi}_1^{dd}) + (\tilde{\varphi}_2^{ab} + \tilde{\varphi}_2^{ad} + \tilde{\varphi}_2^{bd}) + \\ &\quad + (\tilde{\varphi}_3^{aa} + \tilde{\varphi}_3^{bb} + 2\tilde{\varphi}_3^{ad} + 2\tilde{\varphi}_3^{bd}) + \frac{1}{3} (\tilde{\varphi}_4^{aa} + \tilde{\varphi}_4^{bb} + \tilde{\varphi}_4^{dd}), \end{aligned} \tag{30}$$

где величины  $\tilde{\varphi}_n^{\rho\sigma}$  получаются из равенств (29) для величин  $\tilde{\Omega}_n^{\rho\sigma}$  заменой в правой части этих равенств функций  $\Omega_n^{\rho\sigma}$  на функции  $\varphi_n^{\rho\sigma}$  из (27).

При написании величин  $f_p^{PCA}$ , т. е. РСА-вкладов в производные  $f_p$ , вместо величин  $\lambda_{n\rho}^{\rho\sigma}$  из формул (27) удобно также использовать их линейные комбинации  $\tilde{\lambda}_{n\rho}^{\rho\sigma}$ , аналогичные величинам  $\tilde{\Omega}_n^{\rho\sigma}$  в (29):

$$\begin{aligned} f_c^{PCA} &= \frac{2}{3} (\tilde{\lambda}_{1a}^{ab} + \tilde{\lambda}_{1b}^{ba} + \tilde{\lambda}_{1d}^{dd}) + \\ &\quad + (\tilde{\lambda}_{2a}^{ab} + \tilde{\lambda}_{2a}^{ad} + \tilde{\lambda}_{2b}^{ba} + \tilde{\lambda}_{2b}^{bd} + \tilde{\lambda}_{2d}^{da} + \tilde{\lambda}_{2d}^{db}) + \\ &\quad + 2 (\tilde{\lambda}_{3a}^{aa} + \tilde{\lambda}_{3a}^{ad} + \tilde{\lambda}_{3b}^{bb} + \tilde{\lambda}_{3b}^{bd} + \tilde{\lambda}_{3d}^{da} + \tilde{\lambda}_{3d}^{db}) + \\ &\quad + \frac{2}{3} (\tilde{\lambda}_{4a}^{aa} + \tilde{\lambda}_{4b}^{bb} + \tilde{\lambda}_{4d}^{dd}), \\ f_\eta^{PCA} &= \frac{1}{3} (\tilde{\lambda}_{1a}^{ab} + \tilde{\lambda}_{1b}^{ba} - 2\tilde{\lambda}_{1d}^{dd}) + \\ &\quad + \frac{1}{2} (\tilde{\lambda}_{2a}^{ab} + \tilde{\lambda}_{2a}^{ad} + \tilde{\lambda}_{2b}^{ba} + \tilde{\lambda}_{2b}^{bd} - 2\tilde{\lambda}_{2d}^{da} - 2\tilde{\lambda}_{2d}^{db}) + \\ &\quad + (\tilde{\lambda}_{3a}^{aa} + \tilde{\lambda}_{3a}^{ad} + \tilde{\lambda}_{3b}^{bb} + \tilde{\lambda}_{3b}^{bd} - 2\tilde{\lambda}_{3d}^{da} - 2\tilde{\lambda}_{3d}^{db}) + \\ &\quad + \frac{1}{3} (\tilde{\lambda}_{4a}^{aa} + \tilde{\lambda}_{4b}^{bb} - 2\tilde{\lambda}_{4d}^{dd}), \\ f_\zeta^{PCA} &= (\tilde{\lambda}_{1a}^{ab} - \tilde{\lambda}_{1b}^{ba}) + \\ &\quad + \frac{3}{2} (\tilde{\lambda}_{2a}^{ab} + \tilde{\lambda}_{2a}^{ad} - \tilde{\lambda}_{2b}^{ba} - \tilde{\lambda}_{2b}^{bd}) + \\ &\quad + 3 (\tilde{\lambda}_{3a}^{aa} + \tilde{\lambda}_{3a}^{ad} - \tilde{\lambda}_{3b}^{bb} - \tilde{\lambda}_{3b}^{bd}) + \frac{1}{3} (\tilde{\lambda}_{4a}^{aa} - \tilde{\lambda}_{4b}^{bb}), \end{aligned} \tag{31}$$

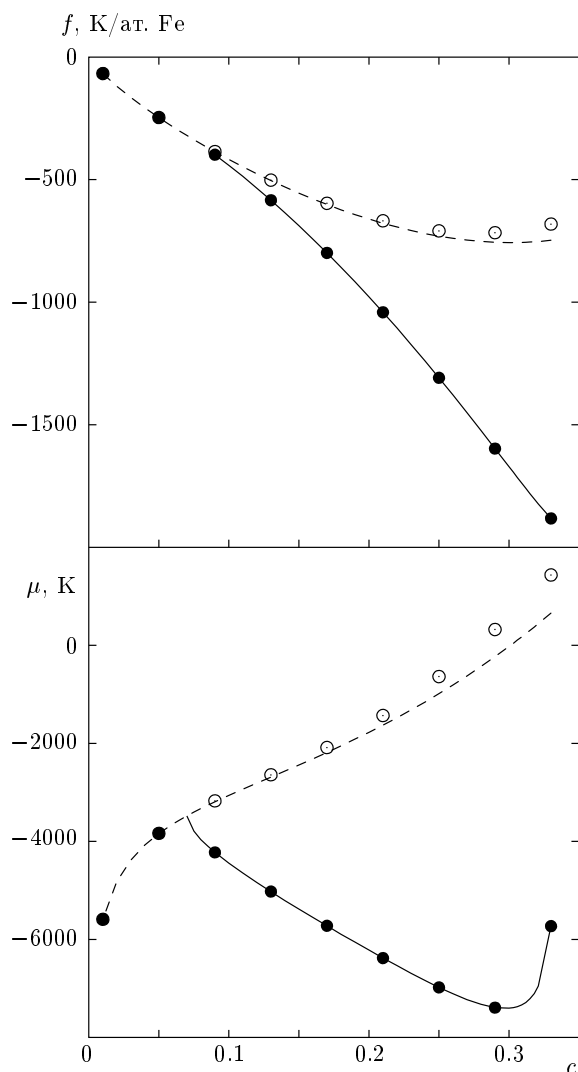
где величины  $\tilde{\lambda}_{n\rho}^{\rho\sigma}$ , получаются из равенств (29) для величин  $\tilde{\Omega}_n^{\rho\sigma}$  путем замены в правой части этих равенств функций  $\Omega_n^{\rho\sigma}$  на функции  $\lambda_{n\rho}^{\rho\sigma}$  из (27).

Формулы ТСА для структуры  $\epsilon$ -цементита, аналогичные (28)–(31), можно получить, подставляя соотношения (6), (7) в общие выражения (16) и (17), но получающиеся формулы громоздки. Поэтому здесь мы их приводить не будем и ограничимся обсуждением некоторых результатов, полученных этим методом и представленных на рис. 2 и 3.

Таким образом, при известных взаимодействиях атомов внедрения  $V_n$  уравнения (9)–(31) позволяют явно вычислять конфигурационную свободную энергию  $f = f^{conf}$  и ее производные для структуры  $\epsilon$ -цементита.

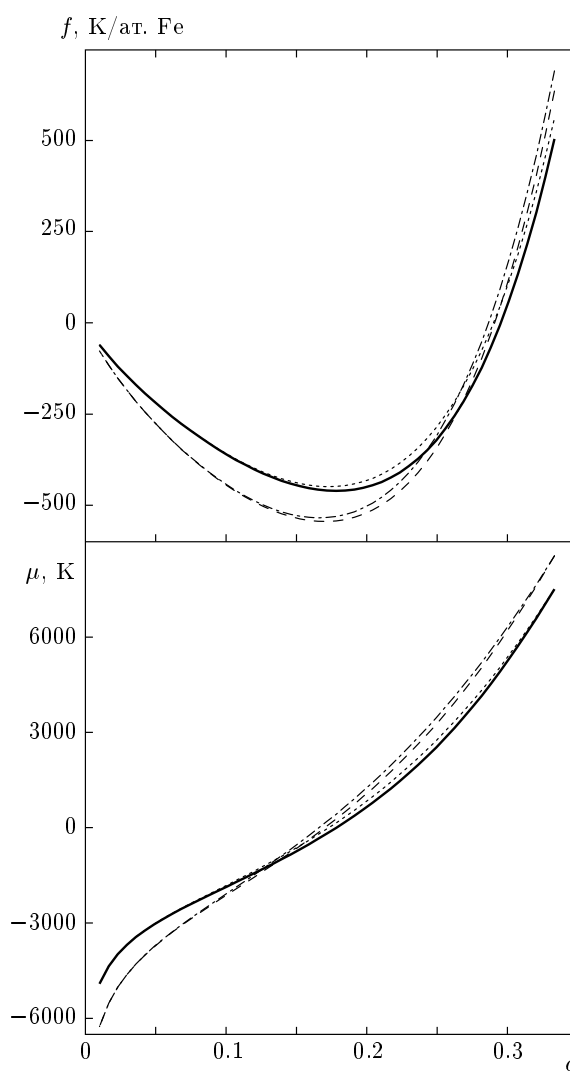
Обсудим теперь вопрос о точности методов РСА и ТСА в сплавах  $\epsilon$ -MeX<sub>c</sub>. Для аустенита этот вопрос исследовался в работе [4] с помощью сравнения рас-





**Рис. 2.** Конфигурационный вклад в свободную энергию  $f(c)$  (вверху) и в химический потенциал углерода  $\mu(c)$  (внизу), вычисленный для ГПУ-сплавов железо-углерод при  $T = 1200$  К в модели взаимодействий  $V_n$  с  $n \leq 11$  из табл. 1. Кружки показывают результаты ТСА, линии — результаты РСА. Темные символы и сплошные линии соответствуют упорядочению  $\epsilon$ -цементита, а светлые символы и штриховые линии — неупорядоченному сплаву  $\epsilon$ -FeC<sub>c</sub>

четов термодинамической активности углерода методами РСА и ТСА и моделирования методом Монте-Карло. Было найдено, что в целом результаты методов РСА, ТСА и Монте-Карло очень близки и различия между ними не превышают 1–2%. Однако при наибольших концентрациях  $c \sim 0.1$  эти различия все же заметны и результаты ТСА оказываются примерно вдвое ближе к результатам Монте-Карло



**Рис. 3.** Конфигурационный вклад в свободную энергию  $f(c)$  (вверху) и в химический потенциал углерода  $\mu(c)$  (внизу), вычисленный для неупорядоченных ГЦК-сплавов железо-углерод со взаимодействиями  $V_n$  из табл. 3. Обозначения кривых: пунктир — ТСА,  $T = 1073$  К; сплошная линия — РСА,  $T = 1073$  К; штрихпунктир — ТСА,  $T = 1373$  К; штриховая линия — РСА,  $T = 1373$  К

(т. е. точнее), чем результаты РСА.

Для сравнения точности расчетов по методам РСА и ТСА в ГПУ-сплавах  $MeX_c$ , в частности, в  $\epsilon$ -цементите, мы выполнили для этих сплавов методические расчеты конфигурационных вкладов в свободную энергию  $f(c, T)$  на атом  $Me$  и в химический потенциал углерода  $\mu(c, T)$  при температуре  $T = 1200$  К и при концентрациях от нуля до  $c = 0.33$  как для неупорядоченной структуры с  $\eta = \zeta = 0$ , так и при упорядочении  $\epsilon$ -цементита. Зна-

чения X–X-взаимодействий  $V_n$  брались из табл. 1, и для простоты учитывались взаимодействия только 11 соседей, т. е. считалось, что  $V_{n \geq 12} = 0$ .

Результаты этих расчетов представлены на рис. 2. Видно, во-первых, что для неупорядоченной структуры  $\varepsilon$ -FeC<sub>c</sub> они качественно сходны с упомянутыми результатами работы [4] для аустенита. Отличия расчетов по методу ТСА от РСА заметны только при достаточно больших концентрациях  $c \gtrsim 0.1$ , и здесь более точные значения  $f_{ТСА}$  и  $\mu_{ТСА}$  несколько превышают  $f_{РСА}$  и  $\mu_{РСА}$ . Рост различий с ростом концентрации вполне понятен: эти различия связаны только с тем, что в методе ТСА, в отличие от РСА, учитываются также и непарные корреляции атомов X в сплаве MeX<sub>c</sub>, т. е. взаимодействия трех или четырех атомов X в 4-кластере. Однако эти различия могут проявиться только при не слишком малых концентрациях, когда вероятность одновременного попадания в 4-кластер трех или четырех атомов X не слишком мала. Во-вторых, видно, что при наличии упорядочения  $\varepsilon$ -цементита результаты методов ТСА и РСА практически совпадают при всех концентрациях — различия не превышают сотых долей процента. Это также понятно, поскольку в структуре  $\varepsilon$ -цементита рассматриваемые 4-кластеры включают не более двух пор типа *a*, обогащенных атомами X, заполнения же «обедненных» подрешеток *c<sub>b</sub>* и *c<sub>d</sub>* при рассматриваемых *T* крайне малы. Вследствие этого непарные взаимодействия, учет которых отличает метод ТСА от РСА, в структуре  $\varepsilon$ -цементита не проявляются, и результаты этих двух приближений практически совпадают.

Для полноты сравнения точности методов ТСА и РСА в различных структурах на рис. 3 приводятся также результаты расчетов  $f(c, T)$  и  $\mu(c, T)$  для неупорядоченных сплавов  $\gamma$ -FeC<sub>c</sub> с константами C–C-взаимодействий  $V_n$ , которые соответствуют упоминавшейся модели [10] и указаны в табл. 3. В отличие от расчетов работы [4] для аустенита, здесь рассматривается не только область малых  $c \lesssim 0.1$ , где реально существует аустенит, но также и больших концентраций, вплоть до  $c = 0.33$ , как на рис. 2. Видно, что соотношение между результатами ТСА и РСА в неупорядоченных ГЦК- и ГПУ-сплавах является качественно сходным. В обеих структурах при малых концентрациях результаты ТСА и РСА практически совпадают, а при немалых *c* различия результатов становятся заметными. При этом масштаб этих различий, особенно для свободной энергии *f*, в сплавах  $\gamma$ -FeC<sub>c</sub> больше, чем в сплавах  $\varepsilon$ -FeC<sub>c</sub>. Это объясняется мень-

шим значением соответствующей константы отталкивания  $V_1$  внутри 4-кластерного в табл. 3 сравнительно с аналогичной константой  $V_2$  в табл. 1. Вследствие этого вероятность наличия внутри 4-кластера трех или четырех атомов C в сплавах  $\gamma$ -FeC<sub>c</sub> больше, чем в  $\varepsilon$ -FeC<sub>c</sub>, и различия между расчетами по методам ТСА и РСА проявляются сильнее. В химическом потенциале  $\mu$  эти различия также растут с ростом *c* вплоть до  $c \sim 0.2$ – $0.25$ , а их уменьшение при больших *c* является, видимо, случайным.

В то же время в области существования аустенита, т. е. при  $c \lesssim 0.1$ , различия результатов по методам ТСА и РСА как для *f*, так и для  $\mu$  не превышают (1–1.5)%, а в  $\varepsilon$ -цементите эти различия, как отмечалось, практически отсутствуют. Поэтому в описываемых ниже расчетах фазовых равновесий аустенит– $\varepsilon$ -цементит для простоты используется только более простой метод РСА.

#### 4. РЕШЕТОЧНЫЕ ВКЛАДЫ В УРАВНЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ МЕЖДУ АУСТЕНИТОМ И $\varepsilon$ -ЦЕМЕНТИТОМ

Обсудим вид уравнений равновесия фаз между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом в развиваемой микроскопической модели. Будем указывать величины, относящиеся к аустениту, индексом « $\gamma$ », а к  $\varepsilon$ -цементиту — индексом « $\varepsilon$ ». Тогда условиями равновесия фаз для рассматриваемых бинарных сплавов MeX<sub>c</sub> является равенство химических потенциалов как атомов X, так и атомов Me в обеих фазах  $\lambda$  (где  $\lambda = \gamma$  соответствует аустениту, а  $\lambda = \varepsilon$  соответствует  $\varepsilon$ -цементиту), или эквивалентные этому условия равенства в обеих фазах химических потенциалов  $\mu_\lambda$  атомов X и величин  $\Omega_\lambda = f_\lambda - c_\lambda \mu_\lambda$ , где  $f_\lambda$  — свободная энергия на один атом Me. Эта вторая форма условий равновесия соответствует правилу «общей касательной» для свободных энергий  $f_\lambda(c)$  при данном *T* (см., например, [2]) и будет использоваться ниже.

При написании явных выражений для  $\mu_\lambda$  и  $f_\lambda$  нужно учесть, что кроме конфигурационных вкладов, обсуждавшихся в разд. 3, в термодинамику аустенита и  $\varepsilon$ -цементита входят также «решеточные» вклады, связанные с энергией их кристаллических решеток и с колебаниями атомов в этих решетках. Поэтому в уравнения равновесия фаз, кроме разностей конфигурационных вкладов, будут также входить и разности решеточных вкладов. Будем обозначать эти решеточные вклады в свободную энергию на один атом железа *f* и в химический потенци-

**Таблица 3.** Полные взаимодействия атомов углерода  $V_n$  (в К) в аустените в модели Блантера [10]

$2\mathbf{R}_n/a_0$	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

ал углерода  $\mu$ , как  $f^{lat}$  и  $\mu^{lat}$ , а обсуждавшиеся выше конфигурационные вклады в  $f$  и  $\mu$  — как  $f^{conf}$  и  $\mu^{conf}$ . Тогда полная свободная энергия  $f_\lambda$  и химический потенциал углерода  $\mu_\lambda$  в каждой фазе  $\lambda$  даются выражениями

$$\begin{aligned} f_\lambda(c, T) &= f_\lambda^{lat}(T) + c\mu_\lambda^{lat}(T) + f_\lambda^{conf}(c, T), \\ \mu_\lambda(c, T) &= \mu_\lambda^{lat}(T) + \mu_\lambda^{conf}(c, T). \end{aligned} \quad (32)$$

Используя равенства (32), правило общей касательной для нашего случая можно записать в таком виде:

$$\begin{aligned} f_\varepsilon^{conf} - c_\varepsilon\mu_\varepsilon^{conf} &= f_\gamma^{conf} - c_\gamma\mu_\gamma^{conf} + \Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon}, \\ \mu_\varepsilon^{conf} &= \mu_\gamma^{conf} + \Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon}, \end{aligned} \quad (33)$$

где  $\Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  — разности решеточных вкладов в аустените и  $\varepsilon$ -цементите:  $\Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon} = (f_\gamma^{lat} - f_\varepsilon^{lat})$ ,  $\Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon} = (\mu_\gamma^{lat} - \mu_\varepsilon^{lat})$ .

Методы расчета конфигурационных вкладов  $f_\lambda^{conf}$  и  $\mu_\lambda^{conf}$  в уравнениях (33) при заданных С-С-взаимодействиях  $V_n$  описаны в разд. 3, а выбор адекватных физических моделей для этих  $V_n$  рассматривается ниже в разд. 5. В этом разделе мы обсудим решеточные вклады  $\Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  в уравнениях (33).

Заметим, во-первых, что интересующие нас температуры  $T \gtrsim 1000$  К намного превышают дебаевские температуры аустенита и  $\varepsilon$ -цементита. Поэтому для фононных вкладов  $f^{lat}$  и  $\mu^{lat}$  в уравнениях (32) и для их разностей  $\Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon}$  в уравнениях (33) можно использовать высокотемпературные выражения, указанные, например, в работе [13]:

$$\begin{aligned} \Delta f_{lat}^{\gamma\varepsilon} &= \Delta E_{Fe}^{\gamma\varepsilon} - T\Delta S_{Fe}^{\gamma\varepsilon}, \\ \Delta\mu_{lat}^{\gamma\varepsilon} &= \Delta E_C^{\gamma\varepsilon} - T\Delta S_C^{\gamma\varepsilon}. \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь величина  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$  означает разность энергий на один атом между ГЦК- и ГПУ-железом ( $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -железом) без учета фононных вкладов;  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  — разность между значениями энергии растворения

**Таблица 4.** Изменение свободной энергии  $\Delta f_{cmt}$  при образовании цементита из  $\gamma$ -железа и графита [2]

$T, \text{ К}$	1184	1200	1300	1400	1500
$\Delta f_{cmt}, \text{ К/ат. Fe}$	-65	-71	-113	-155	-199

атома углерода в  $\gamma$ - и в  $\varepsilon$ -железе; а  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$  (или  $\Delta S_C^{\gamma\varepsilon}$ ) — утроенный логарифм отношения средних логарифмических частот колебаний атома железа (или атома углерода) в  $\varepsilon$ - и в  $\gamma$ -железе:

$$\Delta S_{Fe}^{\gamma\varepsilon} = 3 \ln \left( \frac{\bar{\omega}_{Fe}^\varepsilon}{\bar{\omega}_{Fe}^\gamma} \right), \quad \Delta S_C^{\gamma\varepsilon} = 3 \ln \left( \frac{\bar{\omega}_C^\varepsilon}{\bar{\omega}_C^\gamma} \right). \quad (35)$$

При этом через  $\bar{\omega}_{Fe}^\varepsilon$ ,  $\bar{\omega}_C^\varepsilon$ ,  $\bar{\omega}_{Fe}^\gamma$  или  $\bar{\omega}_C^\gamma$  обозначено «среднее геометрическое» значение частоты колебаний атома железа или атома углерода соответственно в  $\varepsilon$ - или в  $\gamma$ -железе, определяемое равенством

$$\ln \bar{\omega}_{Fe,C}^{\varepsilon,\gamma} = \langle \ln \omega \rangle_{Fe,C}^{\varepsilon,\gamma} = \int d\omega g_{Fe,C}^{\varepsilon,\gamma}(\omega) \ln \omega. \quad (36)$$

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

Таким образом, при рассматриваемых высоких температурах решеточные вклады в уравнения (33) полностью определяются четырьмя температурно-независимыми параметрами:  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$ ,  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$ ,  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_C^{\gamma\varepsilon}$ , которые могут оцениваться либо из микроскопических расчетов, либо из экспериментальных данных.

Для таких оценок можно использовать, в частности, экспериментальные значения изменения свободной энергии  $\Delta f_{cmt}$  при образовании обычного,

ромбического цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  из  $\gamma$ -железа и графита, которые приведены в книге [2] и представлены в табл. 4. С учетом обсуждавшихся во Введении физических соображений и наблюдений [1, 3] можно предположить, что термодинамические свойства ромбического цементита и рассматриваемого нами  $\varepsilon$ -цементита близки. Тогда для обсуждаемых оценок можно использовать соотношение

$$\Delta f_{cmt} \approx \Delta f_\varepsilon = f_\varepsilon(c_\varepsilon, T) - f_{lat}^\gamma - c_\varepsilon \mu_C(T), \quad (37)$$

где последнее слагаемое соответствует свободной энергии атомов углерода в графите, отнесенной к одному атому железа, а  $c_\varepsilon$ , как и выше, есть среднее заполнение пор углеродом в  $\varepsilon$ -цементите, находящемся в состоянии равновесия с аустенитом. Подставляя для свободной энергии  $\varepsilon$ -цементита выражение (32) при  $\lambda = \varepsilon$  и учитывая, что изменение свободной энергии при переходе атома углерода из графита в  $\gamma$ -железо можно оценить из экспериментальных данных, как это делалось в работах [4, 10] (где это изменение обозначалось  $\Delta G_C^\gamma$ ), приходим к уравнению

$$\Delta f_{cmt}(T) \approx \Delta f_{lat}^{\varepsilon\gamma}(T) + c_\varepsilon \Delta \mu_{lat}^{\varepsilon\gamma}(T) + c_\varepsilon \Delta G_C^\gamma(T) + f_\varepsilon^{conf}(c_\varepsilon, T). \quad (38)$$

Заметим теперь, что обе эмпирические функции, входящие в уравнение (38): функция  $\Delta f_{cmt}(T)$ , представленная в табл. 4, и  $\Delta G_C^\gamma(T)$ , показанная на рис. 3 работы [4], в рассматриваемом интервале температур от  $T = 1000$  К до  $T = 1500$  К меняются с температурой практически линейно (отметим попутно, что эта линейность подтверждает предположения о малости ангармонических эффектов, использованные нами, в частности, при написании формул (34)). Кроме того, наши расчеты показывают, что конфигурационный вклад  $f_\varepsilon^{conf}(c_\varepsilon, T)$  в уравнении (38) в данном интервале температур меняется с температурой намного слабее, чем функция  $\Delta G_C^\gamma(T)$ . Поэтому уравнение (38) фактически дает два соотношения для оценок указанных выше четырех решеточных параметров: не зависящее от  $T$  соотношение для оценок  $\Delta E_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$ , и линейное по  $T$  соотношение для оценок  $\Delta S_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_C^{\gamma\varepsilon}$ . При этом последнее соотношение можно выписать в явном виде:

$$\Delta S_C^{\gamma\varepsilon} \approx 3(0.207 - \Delta S_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}). \quad (39)$$

## 5. ОЦЕНКИ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ИЗ НАБЛЮДАЕМЫХ КРИВЫХ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ АУСТЕНИТ–ЦЕМЕНТИТ

Как отмечено выше, для явных расчетов конфигурационных вкладов  $f_\lambda^{conf}$  и  $\mu_\lambda^{conf}$  в уравнениях (33) и (37) нужно выбрать адекватные физические модели взаимодействий атомов углерода  $V_n$  в аустените и в  $\varepsilon$ -цементите. Для аустенита эта проблема рассматривалась Блантером [10]. Было отмечено, что экспериментальные данные о конфигурационной термодинамике аустенита хорошо описываются моделью С–С-взаимодействий, в которой «химическое» отталкивание ближайших соседей задается феноменологической константой  $V_1$ , а взаимодействия всех неближайших соседей  $V_{n \geq 2}$  считаются чисто деформационными. Значения констант  $V_n$ , полученные в работе [10], указаны в табл. 3. Эти значения вместе с методом РСА и будут использоваться ниже для расчетов конфигурационных вкладов  $f_\gamma^{conf}$  и  $\mu_\gamma^{conf}$  в уравнениях (33).

Взаимодействия атомов углерода в  $\varepsilon$ -цементите обсуждались в работе [4]. Были выполнены детальные расчеты деформационных вкладов в  $V_n$  для различных значений параметра  $\xi$ , характеризующего степень протяженности сил Канзаки Me-X в сплаве  $\varepsilon$ -MeX<sub>c</sub>. Было отмечено, что как опыт модельных расчетов  $V_n$  для аустенита [10], так и имеющиеся расчеты электронной структуры карбидов железа, включая цементит [14], показывают, что «химическое» отталкивание атомов С в сплавах  $\text{FeC}_c$ , по-видимому, важно только тогда, когда эти атомы являются первыми или вторыми соседями, а для описания взаимодействий более удаленных соседей достаточной может быть модель чисто деформационных взаимодействий.

В соответствии с этими соображениями, С–С-взаимодействия в  $\varepsilon$ -цементите мы описываем следующей моделью, аналогичной модели Блантера [10] для аустенита. Считаем, что для первых и вторых соседей эти взаимодействия определяются «химическим» отталкиванием и соответствующие константы  $V_1$  и  $V_2$  рассматриваем как феноменологические параметры. Взаимодействия же третьих и более удаленных соседей предполагаем чисто деформационными и соответствующие константы  $V_{n \geq 3}$  определяем из расчетов, описанных в работе [4]. Эти расчеты содержат упомянутый выше параметр  $\xi$ , характеризующий степень протяженности сил Канзаки, и значение  $\xi$  является

третьим параметром, определяющим конфигурационные взаимодействия  $V_n$  в  $\epsilon$ -цементите. Расчеты же функций  $f_\epsilon^{conf}$  и  $\mu_\epsilon^{conf}$  с этими  $V_n$  в уравнениях (33), как и для аустенита, выполняем методом РСА.

Таким образом, наша модель включает три неизвестных параметра, описывающих С–С-взаимодействия в  $\epsilon$ -цементите, и четыре «решеточных» параметра, входящих в уравнения (34). Как обсуждалось в разд. 4, эмпирическое соотношение (38) позволяет установить между четырьмя решеточными параметрами два соотношения связи. Так,  $\Delta E_C^{\gamma\epsilon}$  можно выразить через  $V_n$  и  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ , а  $\Delta S_C^{\gamma\epsilon}$  можно выразить через  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  по соотношению (39). Таким образом, в уравнения равновесия фаз (33) входят 5 независимых параметров:  $V_1, V_2, \xi, \Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  и  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ .

Заметим теперь, что величину  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  в (35) можно оценить, если частоты  $\omega_{Fe}^\gamma$  рассчитывать на основе модели Борна–Кармана, предложенной в работе [16] на основе измерений этих частот в  $\gamma$ -железе, а для расчетов  $\bar{\omega}_{Fe}^\epsilon$  использовать модельные расчеты динамической матрицы  $D_k^{\epsilon-Fe}$  в  $\epsilon$ -железе, предложенные в работе [4]. В этих расчетах использовалось предположение о геометрическом сходстве динамических матриц ГПУ-железа и ГПУ-кобальта — соседа железа в таблице Менделеева, — а также о том, что отношение элементов динамических матриц этих металлов пропорционально отношению их модулей сжатия  $B$ . Таким образом, было предложено следующее модельное соотношение:

$$D_k^{\epsilon-Fe} = D_k^{Co} B_{Fe}/B_{Co}, \quad (40)$$

где  $B_{Fe}$  — обсуждаемое ниже высокотемпературное значение модуля сжатия, которое для ГПУ- и ГЦК-железа предполагалось одинаковым, а  $D_k^{Co}$  и  $B_{Co}$  — динамическая матрица и модуль сжатия ГПУ-кобальта, оцениваемые из экспериментальных данных. Используя эти модели для расчетов величин  $\bar{\omega}_{Fe}^\epsilon, \bar{\omega}_{Fe}^\gamma$  и  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  в уравнении (35) и соотношение (39) для расчета  $\Delta S_C^{\gamma\epsilon}$ , получаем

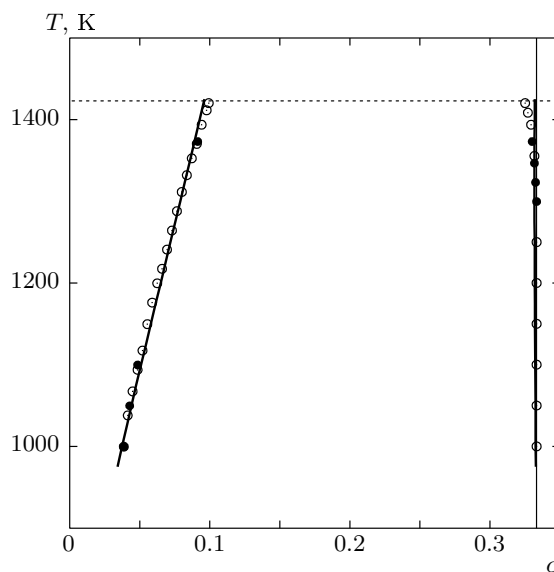
$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{Fe}^\epsilon &\approx 5.03 \text{ ТГц}, & \bar{\omega}_{Fe}^\gamma &\approx 4.94 \text{ ТГц}, \\ \Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon} &= 0.05, & \Delta S_C^{\gamma\epsilon} &\approx 0.47. \end{aligned} \quad (41)$$

Таким образом, если использовать для  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  оценку (41), то для расчетов кривых равновесия фаз (бинодалей) аустенит– $\epsilon$ -цементит по уравнениям (33) остается 4 неизвестных параметра:  $V_1, V_2, \xi$  и  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ .

Значения этих параметров определялись путем численной подгонки бинодалей  $c_b(T_b)$ , вычисленных по уравнениям (33), к экспериментальным бинодалям аустенит–цементит, взятым из работы [15] и

**Таблица 5.** Экспериментальные значения  $(c_b, T_b)$ , используемые в настоящих расчетах

Левая бинодаль		Правая бинодаль	
$c_b$	$T_b, \text{ К}$	$c_b$	$T_b, \text{ К}$
0.0386	1000	0.3333	1300
0.0428	1050	0.3325	1323
0.0484	1100	0.3318	1348
0.0913	1373	0.3302	1373



**Рис. 4.** Кружки — экспериментальные точки на кривых равновесия фаз (бинодалях) аустенит–цементит в плоскости  $(c, T)$  [15]. Линии — бинодали аустенит– $\epsilon$ -цементит, вычисленные по уравнениям (33) при значениях параметров, выделенных в табл. 5 жирным шрифтом. Пунктир указывает температуру эвтектики расплавов железо–углерод

показанным на рис. 4 светлыми кружками. Для подгонки мы брали на левой и правой экспериментальной бинодалях по 4 точки  $(c_b, T_b)$ , указанные в табл. 5 и обозначенные на рис. 4 темными кружками. При выборе этих точек мы учитывали, что при самых высоких значениях температуры вблизи температуры плавления в уравнениях фазового равновесия могут проявляться ангармонические вклады, которые в нашем описании, в частности, в уравнениях (34), не рассматривались, а интересующие нас приложения соответствуют не слишком высоким  $T \lesssim 1350 \text{ К}$ . Для этих невысоких  $T$  точки  $(c_b, T_b)$  выбирались там, где зависимости  $c_b(T_b)$  наиболее сильно отклоняются от линейных.

Чувствительность вида расчетной фазовой диаграммы к варьированию разных параметров модели оказывается весьма различной. Наименьшей является чувствительность к значениям «химических» констант  $V_1$  и  $V_2$ : для согласия с опытом нужно только, чтобы они описывали достаточно сильное отталкивание. При этом сами значения  $V_1$  и  $V_2$  могут изменяться в пределах порядка  $\pm 500$  К без нарушения хорошей подгонки к эксперименту и, как показали наши расчеты, при этих изменениях  $V_1$  и  $V_2$  не требуется менять другие параметры. Значения  $V_1 = 1400$  К и  $V_2 = 2900$  К, приведенные в табл. 1, находятся примерно посредине интервалов, в которых возможно разумное согласие расчета с опытом.

Чувствительность вида фазовой диаграммы к варьированию величины  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ , т. е. разности энергий  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -железа, и, особенно, к варьированию параметра  $\xi$ , определяющего степень протяженности сил Канзаки в  $\epsilon$ -цементите, оказывается много более сильной, чем к варьированию  $V_1$  и  $V_2$ . Для оценки значений  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  и  $\xi$  используем метод минимизации квадратичного расхождения между рассчитанными и экспериментальными бинодалями. Это расхождение  $D_b$  характеризуем суммой квадратов отклонений вычисленных значений  $c_{bi}^{calc}$  от экспериментальных  $c_{bi}$ , выполняя расчеты при указанных выше фиксированных значениях  $V_1$  и  $V_2$ :

$$D_b = \sum_{i=1}^8 [c_{bi} - c_{bi}^{calc}(\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}, \xi)]^2. \quad (42)$$

Здесь  $c_{bi} = c_b(T_{bi})$  экспериментальные значения  $c_b$  из табл. 5, а  $c_{bi}^{calc}$  — их расчетные значения, вычисленные для тех же температур  $T_{bi}$  по уравнениям (33). На рис. 5 мы приводим некоторые результаты расчетов  $D_b$  по уравнению (42). При этом положение минимума  $D_b$  в плоскости  $(\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}, \xi)$  на рис. 5 указано кружком, а значения параметров модели, соответствующие этому минимуму, выделены в табл. 6 жирным шрифтом. Контуры вокруг минимума указывают линии постоянного значения  $D_b$ , которое на первом, втором, третьем и четвертом контурах равно соответственно  $2.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-5}$ ,  $3.1 \cdot 10^{-5}$  и  $3.6 \cdot 10^{-5}$ . В табл. 6 приводятся значения  $\xi$ , минимизирующие функцию  $D_b$  при нескольких фиксированных значениях  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ , а также значения  $\Delta E_C^{\gamma\epsilon}$  и  $D_b$ , соответствующие этим  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  и  $\xi$ .

Таким образом, в рамках используемой модели наиболее вероятными можно считать такие значения параметров  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$ ,  $\xi$ ,  $\Delta E_C^{\gamma\epsilon}$ :

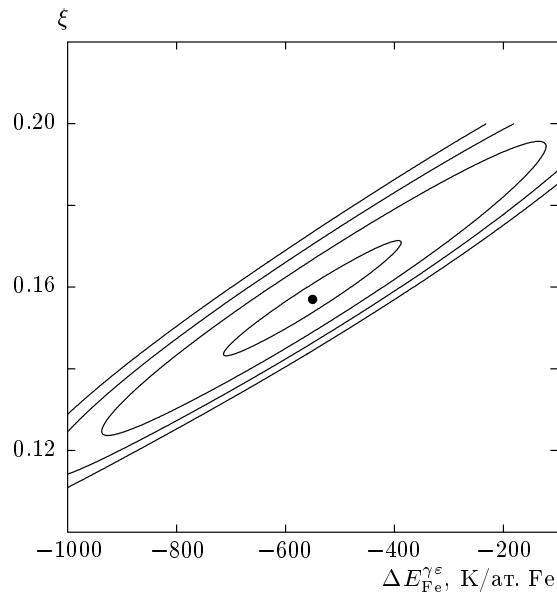


Рис. 5. Изменение величины  $D_b$  в уравнении (42) в плоскости параметров  $(\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}, \xi)$ . Кружок указывает точку минимума  $D_b$ , а контуры соответствуют постоянным значениям  $D_b$ , указанным в тексте

Таблица 6. Значения  $\xi$ , минимизирующие функцию  $D_b$  при различных  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  (в К/ат.), и значения  $\Delta E_C^{\gamma\epsilon}$  и  $D_b$ , соответствующие этим  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$  и  $\xi$ .

$\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon}$	$\xi$	$\Delta E_C^{\gamma\epsilon}$ , К	$D_b$
-1000	0.119	4400	$2.85 \cdot 10^{-5}$
-800	0.137	3000	$2.23 \cdot 10^{-5}$
-600	0.153	1800	$2.02 \cdot 10^{-5}$
<b>-550</b>	<b>0.157</b>	<b>1500</b>	<b><math>2.01 \cdot 10^{-5}</math></b>
-400	0.170	560	$2.09 \cdot 10^{-5}$
-200	0.187	-640	$2.41 \cdot 10^{-5}$
0	0.205	-1800	$2.96 \cdot 10^{-5}$

$$\Delta E_{Fe}^{\gamma\epsilon} \approx -(500-600) \text{ К/ат.}, \quad (43)$$

$$\xi \approx 0.16-0.153, \quad \Delta E_C^{\gamma\epsilon} \approx 1200-1800 \text{ К},$$

а в дальнейших расчетах (в частности, тех, результаты которых приводятся в табл. 1 и на рис. 2 и 6) в качестве этих параметров используются значения, которые соответствуют минимуму  $D_b$  и выделены в табл. 6 жирным шрифтом.

Обсудим, как соотносятся оценки микроскопических параметров, даваемые уравнениями (41) и (43), с известными экспериментальными фактами и

с соображениями физического правдоподобия. Отметим, во-первых, что полученное в уравнениях (41) и (43) совпадение знаков величин  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_C^{\gamma\varepsilon}$ , т. е. разностей энергии растворения и энтропии растворения углерода в  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -железе, является естественным. Действительно, положительность полученного значения  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  означает, что атом углерода в поре  $\varepsilon$ -железа связан с этой порой сильнее, чем в  $\gamma$ -железе. Тогда естественно ожидать, что и частоты колебаний атома углерода в такой поре будут более жесткими, т. е. большими, чем в  $\gamma$ -железе, так что значение разности энтропий  $\Delta S_C^{\gamma\varepsilon} = 3 \ln(\bar{\omega}_{Fe}^\varepsilon/\bar{\omega}_{Fe}^\gamma)$  должно быть положительным. Эти соображения согласуются также с экспериментальными оценками аналогичных разностей энергии и энтропии при переходе атома углерода из графита (*gr*) в  $\gamma$ -железо, приведенными в уравнении (46) работы [4]:

$$(\Delta E_C^{\gamma-gr})_{exp} \approx 5200 \text{ К}, \quad (\Delta S_C^{\gamma-gr})_{exp} \approx 1.88. \quad (44)$$

Более того, если предположить, что соответствующие изменения в энергии и в энтропии при переходе атома углерода из  $\gamma$ -железа в графит и в  $\varepsilon$ -железо примерно пропорциональны друг другу, то значение разности энергий растворения  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  можно оценить по соотношению

$$\Delta E_C^{\gamma\varepsilon} \approx \Delta S_C^{\gamma\varepsilon} (\Delta E_C^{\gamma-gr})_{exp} / (\Delta S_C^{\gamma-gr})_{exp}. \quad (45)$$

Это дает  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon} \approx 1300 \text{ К}$ , что хорошо согласуется с оценкой  $\Delta E_C^{\gamma\varepsilon}$  в уравнениях (43), полученных путем подгонки параметров к фазовой диаграмме аустенит–цементит, т. е. из совершенно других соображений.

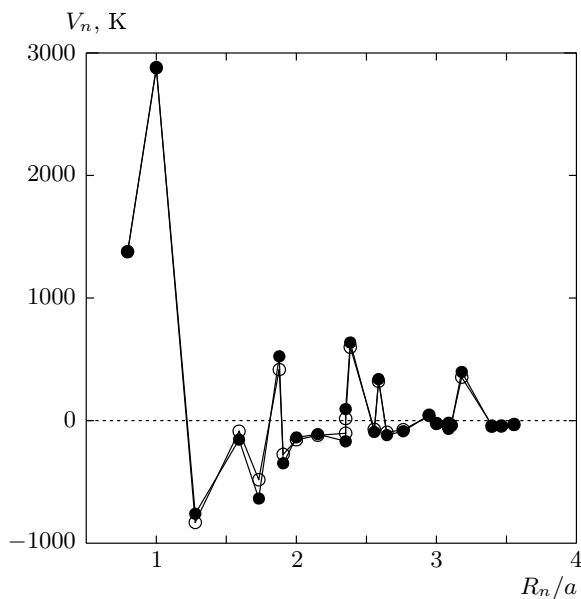
Отметим также, что полученные в наших расчетах близость средних фоновых частот в  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -железе и обусловленная этим малость разности колебательных энтропий  $\Delta S_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$ , описываемые уравнением (41), очевидно, связаны с использованием в уравнении (40) предположения о равенстве модулей сжатия  $B$  в  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -железе. Это предположение о близости значений  $B$  в ГЦК- и ГПУ-структурах, в которых расположение ближайших соседей почти совпадает, кажется физически естественным. Сопоставим его с имеющимися экспериментальными данными для кобальта — соседа железа в таблице Менделеева. Кроме свойств кобальта в обычной для него ГПУ-структуре, исследовались также свойства ГЦК-сплава  $Co_{0.92}Fe_{0.08}$  [17], который можно считать моделью ГЦК-кобальта. При этом для модуля сжатия ГЦК-кобальта было найдено  $B_{Co}^{fcc} \approx 1.72 \pm 0.09 \text{ Мбар}$ , в то время как в ГПУ-фазе  $B_{Co}^{hcp} \approx 1.87 \text{ Мбар}$  [18]. Таким образом, разность этих

двух значений  $B_{Co}$  составляет около 8% при экспериментальной ошибке в 5%. Это может не противоречить соображениям о вероятной близости значений  $B_{Fe}^{fcc}$  и  $B_{Fe}^{hcp}$ . Кроме того, указанием на относительно слабую структурную чувствительность модуля сжатия  $B$  в железе можно считать практическое совпадение значений  $B_{Fe}$ , измеренных в  $\gamma$ -Fe при  $T = 1428 \text{ К}$  [16], и в ОЦК-железе ( $\alpha$ -Fe) при  $T = 1093 \text{ К}$  [19]:  $B_{Fe}^\gamma \approx B_{Fe}^\alpha \approx 1.33 \text{ Мбар}$  (это значение  $B$  и используется в настоящей работе). Правда, количественное сравнение значений  $B_{Fe}^\gamma$  и  $B_{Fe}^\alpha$  осложняется заметной температурной зависимостью величины  $B_{Fe}^\alpha$ , которая может быть связана как с магнитным (при  $T_C = 1043 \text{ К}$ ), так и со структурным (при  $T^{\alpha-\gamma} = 1184 \text{ К}$ ) переходами в этой области температур [19]. Однако качественно эти данные могут подтверждать разумность использованного предположения  $B_{Fe}^\gamma \approx B_{Fe}^\alpha$ .

Обсудим теперь чувствительность результатов настоящей работы к значениям используемых экспериментальных параметров, в частности, к значению коэффициента концентрационного расширения  $du/dc$  в сплавах  $\varepsilon$ -FeC<sub>ε</sub>, который определяет масштаб деформационных взаимодействий атомов углерода в этих сплавах:  $V_{CC}^d \sim (du/dc)^2$ . В работе [4] для этого коэффициента использовалось значение  $(du/dc)_\varepsilon \approx 0.75$ , взятое из довольно грубых экспериментальных оценок. Чтобы выяснить чувствительность результатов к варьированию этого параметра (так же, как и других аналогичных параметров, например, обсуждавшегося выше модуля сжатия  $B$ ), мы повторили все расчеты работы [4] и настоящей работы с другим значением  $(du/dc)_\varepsilon$ , положив его равным аналогичному значению для аустенита:  $(du/dc)_\varepsilon = (du/dc)_\gamma \approx 0.63$  [10]. Значения же всех указанных выше независимых параметров модели, в частности,  $\Delta E_{Fe}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\xi$ , снова определялись путем подгонки к наблюдаемой фазовой диаграмме аустенит–цементит так, как описано выше. «Оптимальными» значениями (вместо указанных жирным шрифтом в табл. 6) оказались следующие:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Fe}^{\gamma\varepsilon} &= -480 \text{ К}, \quad \xi = 0.196, \\ \Delta E_C^{\gamma\varepsilon} &= 1500 \text{ К}, \end{aligned} \quad (46)$$

а расчетные бинодали с графической точностью совпадают с приведенными на рис. 4. Значения получившихся при этом взаимодействий углерода  $V_{CC}(\mathbf{R}_n)$  в сплавах  $\varepsilon$ -FeC<sub>ε</sub> показаны на рис. 6, вместе со значениями из табл. 1, полученными в описанном выше расчете с  $(du/dc)_\varepsilon = 0.75$ . Видно, что изменение значения  $(du/dc)_\varepsilon$  приводит, в основном,



**Рис. 6.** Полные взаимодействия атомов углерода  $V_n$  в ГПУ-железе, вычисленные, как описано в тексте, при различных значениях параметра  $(du/dc)_\varepsilon$ . Темные кружки соответствуют значению  $(du/dc)_\varepsilon = 0.75$ , а светлые — значению  $(du/dc)_\varepsilon = 0.63$

только к изменению «оптимального» значения параметра  $\xi$ , определяющего степень протяженности сил Канзаки в сплавах  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$  [4], в то время как остальные результаты и параметры при этом практически не меняются.

Сделаем еще замечание о возможности использования для оценок обсуждаемых микроскопических параметров  $\Delta E_{\text{Fe,C}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_{\text{Fe,C}}^{\gamma\varepsilon}$  методов расчета из первых принципов на основе функционала электронной плотности (см., например, [20]). В развитии этих методов достигнут большой прогресс, и для ряда металлов в расчетах энергии и фононных спектров уже достигнута точность, достаточная для сравнения с феноменологическими оценками (41) и (43). Однако для ГЦК- и ГПУ-железа такие расчеты осложняются проблемой адекватного описания магнитного состояния, которое в  $\gamma\text{-Fe}$  и  $\varepsilon\text{-Fe}$  является, видимо, весьма сложным даже при  $T = 0$  [12]. При рассматриваемых же высоких  $T \gtrsim 1000$  К расчеты из первых принципов сталкиваются с трудностью адекватного описания ближнего магнитного порядка, который как в чистом  $\gamma\text{-Fe}$  и  $\varepsilon\text{-Fe}$ , так и в ГЦК- и ГПУ-сплавах железо-углерод, по-видимому, выражен очень сильно. Вследствие этих трудностей точность этих расчетов кажется недостаточной для

уточнения феноменологических оценок (41) и (43). Скорее наоборот, сами эти оценки могут быть полезными для проверки точности расчетов из первых принципов. Однако дальнейшее совершенствование таких методов может быть весьма полезным для развития обсуждаемых микроскопических подходов к теории высокотемпературных превращений в сталях.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты настоящей работы. Ее целью было развитие последовательную микроскопическую модель структуры и термодинамических свойств аустенита и цементита и фазовых равновесий между ними для дальнейших применений к исследованиям фазовых превращений в сталях. При этом обычный, орторомбический цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  моделируется его гексагональным метастабильным аналогом  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ , который мы называем  $\varepsilon$ -цементитом. Это соединение близко к обычному цементиту по структуре и свойствам, и оно может возникать в качестве промежуточной фазы при фазовых превращениях аустенита в цементит [3]. В разд. 2 дано описание геометрии упорядочений атомов углерода в структуре  $\varepsilon$ -цементита в формализме концентрационных волн, удобном для термодинамических расчетов. В разд. 3 даны аналитические выражения для конфигурационных вкладов в термодинамику  $\varepsilon$ -цементита, связанных с перераспределениями атомов углерода по порам внедрения. При этом используются развитые ранее кластерные методы расчетов: приближение парных кластеров (РСА) и тетраэдрический метод кластерных полей (ТСА). В отличие от простого приближения среднего поля, эти методы адекватно описывают эффекты сильного отталкивания соседних атомов внедрения, характерные для изучаемых сплавов. Найдено, что для структуры  $\varepsilon$ -цементита результаты расчетов методами РСА и ТСА практически совпадают при всех концентрациях в отличие от случая неупорядоченных сплавов. Это указывает на высокую точность обоих этих методов при описании  $\varepsilon$ -цементита. В разд. 4 дана микроскопическая формулировка уравнений равновесия фаз между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом. Отмечено, что эти уравнения, кроме конфигурационных вкладов, включают также «решеточные» члены, связанные с различием кристаллических ГЦК- и ГПУ-структур и колебаний атомов в этих структурах. Показано, что при рассматриваемых высоких температурах



решеточные вклады в уравнения равновесия фаз определяются четырьмя параметрами: разностями энергии и энтропии на атом железа в  $\gamma$ -Fe и  $\varepsilon$ -Fe,  $\Delta E_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$ , и разностями энергии и энтропии растворения атома углерода в  $\gamma$ -Fe и  $\varepsilon$ -Fe,  $\Delta E_{\text{C}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_{\text{C}}^{\gamma\varepsilon}$ . Имеющиеся термодинамические данные позволяют установить два соотношения между этими четырьмя параметрами, оставив независимыми две из них, например,  $\Delta E_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$  и  $\Delta S_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$ . Кроме того, разность энтропий  $\Delta S_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$  можно оценить, используя экспериментальные данные о фоновых спектрах в  $\gamma$ -железе, а также модельные расчеты этих спектров для  $\varepsilon$ -железа [4]. После этого используемая модель содержит только один неизвестный решеточный параметр, разность энергий  $\Delta E_{\text{Fe}}^{\gamma\varepsilon}$ , и еще 3 параметра, описывающих взаимодействия атомов углерода в  $\varepsilon$ -цементите: константы  $V_1$  и  $V_2$ , описывающие «химическое» отталкивание первых и вторых соседей, и введенный в работе [4] параметр  $\xi$ , определяющий масштаб деформационных взаимодействий. Эти 4 параметра модели оцениваются путем подгонки вычисленных кривых фазового равновесия между аустенитом и  $\varepsilon$ -цементитом к наблюдаемой фазовой диаграмме аустенит–цементит, и точность полученных при этом оценок кажется достаточно высокой. Эти оценки согласуются также с рядом экспериментальных фактов и с соображениями физического правдоподобия. Построенная модель дает полное описание как аустенита, так и  $\varepsilon$ -цементита и может использоваться для исследований широкого круга проблем высокотемпературных превращений в сталях, таких как структура и энергия межфазных границ, кинетика образования зародышей новых фаз при фазовых переходах и т. п.

Авторы глубоко благодарны Ю. Н. Горностыреву и В. В. Попову за многочисленные полезные обсуждения, а также Исследовательско-технологическому центру «Аусферр», г. Магнитогорск за иницирование и поддержку этой работы. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-16557).

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Блантер, *Фазовые превращения при термической обработке стали*, ГНТИ Чер. Цвет. Мет., Москва (1962).
2. Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварц, *Термодинамика железо-углеродистых сплавов*, Металлургия, Москва (1972).
3. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, Мир, Москва (1971), гл. 4.
4. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, ЖЭТФ **133**, 115 (2008).
5. В. Г. Вакс, Г. Д. Самолюк, ЖЭТФ **115**, 158 (1999).
6. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, Phys. Rev. B **68**, 134208 (2003).
7. В. Г. Вакс, И. Р. Панкратов, ЖЭТФ **124**, 114 (2003).
8. V. G. Vaks, Phys. Rep. **391**, 157 (2004).
9. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов*, Наукова думка, Киев (1989).
10. M. S. Blanter, J. Alloys Comp. **291**, 167 (1999).
11. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. И. Зиненко, В. Г. Орлов, ЖЭТФ **87**, 2030 (1984).
12. G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen, and L. Stixrude, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1109 (2004).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995), § 65.
14. 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.
15. А. П. Гуляев, *Металловедение*, Металлургия, Москва (1986), с. 544.
16. J. Zaretsky and C. Stassis, Phys. Rev. B **35**, 4500 (1987).
17. S. M. Shapiro and S. C. Moss, Phys. Rev. B **15**, 2726 (1977).
18. *Second and Higher Order Elastic Constants*, ed. by A. Every and A. McCurdy, Landolt-Bornstein New Series, Group III, Vol. 29a, Springer, Berlin (1992), p. 105.
19. S. K. Satija, R. P. Comes, and G. Shirane, Phys. Rev. B **32**, 3309 (1985).
20. S. Baroni, S. de Gironcoli, and A. Dal Corso, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).