

ЯЛАЛОВ Марсель Миндиярович

**ЭНЕРГИЯ СМЕЩЕНИЯ И МАГНЕТИЗМ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА
С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Мирзоев А. А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Рущиц С. В.,

доктор физико-математических наук,
профессор Бучельников В. Д.

Ведущая организация: Институт металлургии УрО РАН.

Защита состоится “ ____ ” _____ 2008 г., в ____ ч ____ мин, на заседании диссертационного совета Д212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76, Учёный совет университета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ЮУрГУ.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации, просьба направлять по указанному адресу.

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2008.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.



Гельчинский Б. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность темы. В последние годы в физике конденсированного состояния вещества произошло заметное смещение интересов исследователей в сторону изучения неупорядоченных металлических систем — неупорядоченных сплавов, металлических расплавов, аморфных сплавов. Сплавы железа с переходными металлами играют важную роль в промышленности и поэтому давно и хорошо изучены в физике металлов и металловедении. Не обойдён вниманием и такой важный параметр, как энергия смешения, которая определяет их склонность к расслоению на две фазы: обогащённую и обеднённую примесным элементом, что в свою очередь влияет на конструкционные особенности сталей.

Основой исследования магнитных и термодинамических характеристик сплавов уже долгое время являются методы статистической термодинамики, основанные на упрощённых статистических приближениях. К сожалению, в качестве входных данных для них требуются параметры, которые иногда невозможно измерить в эксперименте. Например, разность энергий фаз, одна из которых не существует в природе. Последние годы были отмечены большими достижениями в развитии схем расчёта электронной структуры кристаллов из первых принципов на основе метода функционала плотности Кона-Шэма. Данный метод в настоящее время реализован в нескольких широко используемых пакетах компьютерных программ (LMTO, WIEN2K, EMTO, VASP, SIESTA). Возможность расчёта электронной структуры, магнитных моментов и полной энергии кристаллических систем, а также высокая точность метода позволяют поставить задачу об анализе взаимосвязи магнитных свойств и энергии смешения неупорядоченных сплавов железа с переходными металлами.

Цель диссертационной работы — исследование энергии смешения и магнитных свойств сплавов железа с переходными металлами (хром, марганец, никель) в зависимости от состава при помощи первопринципного компьютерного моделирования.

Направления исследования:

1. Разработка методики моделирования неупорядоченных сплавов в методе суперячейки.
2. Исследование полной энергии и магнитных свойств изучаемых сплавов в зависимости от концентрации примесного элемента.
3. На основе этих данных исследование поведения энергии смешения в основном состоянии бинарных сплавов Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni, уточнение имеющихся термодинамических данных для этих сплавов.

На защиту выносятся:

1. Методика моделирования неупорядоченных сплавов, основанная на поиске топологически неэквивалентных вариантов размещения атомов примеси в суперячейке растворяющего вещества.

2. Результаты первопринципного компьютерного моделирования электронной структуры, полной энергии и магнитных свойств сплавов железо-хром, железо-марганец и железо-никель в зависимости от состава.
3. Построение на основе данных расчётов зависимости энергии смешения сплавов Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni от состава.
4. Анализ причин возникновения особенностей поведения энергии смешения в сплавах Fe–Cr, Fe–Mn.
5. Подробное исследование энергии смешения сплавов железо-никель во всём интервале концентраций.

Научная новизна результатов исследования. В работе впервые:

- 1) разработана программа поиска неэквивалентных атомных конфигураций для бинарных систем в суперячейке и расчёта степени вырождения этих конфигураций;
- 2) на её основе реализована методика проведения первопринципных квантово-механических расчётов электронной структуры, полной энергии и магнитных свойств неупорядоченных бинарных систем в рамках пакета TB-LMTO-ASA 4.7;
- 3) проведены исследования при 0 К энергии смешения и магнитных моментов сплавов Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni во всём диапазоне концентраций;
- 4) обнаружено наличие области отрицательной энергии смешения при небольших содержаниях хрома (0–6 ат. %) в системе Fe–Cr;
- 5) обнаружено наличие аналогичной особенности в поведении энергии смешения системы Fe–Mn, но в существенно более узком интервале содержаний марганца (до 1,5 ат. %);
- 6) показано, что обнаруженные аномалии связаны с особенностями магнитного поведения примесей в матрице железа.

Практическая значимость работы. Проведённые исследования позволили построить концентрационные зависимости параметров электронной структуры, энергии смешения и магнитных моментов атомов в бинарных сплавах Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni. Указанные системы являются базовыми системами для получения специальных сталей в промышленности, поэтому полученные в работе данные представляют большой интерес для специалистов-металловедов.

Особенно важным практически является обнаружение области отрицательных энергий смешения (0–6 ат. %) в ОЦК сплавах Fe–Cr, т.е. области, где ближний порядок носит характер упорядочения. Это существенно изменяет принятую в настоящее время точку зрения на эти сплавы как на типичную систему, склонную к расслоению.

Уточнённые на основе первопринципных расчётов температурные параметризации для энергии взаимообмена атомов в ГЦК сплавах Fe–Cr, приводящие к правильному виду фазовой диаграммы в области $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ равновесия, могут быть полезны при проведении термодинамических расчётов сплавов указанной системы.

Апробация работы. Основные положения диссертации и отдельные её результа-

ты докладывались и обсуждались на следующих научных форумах:

1. 6-й Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов», Курган, 2002 г.
2. Всероссийская конференция «Высокопроизводительные вычисления и технологии 2003», Ижевск, 2003.
3. 7-й Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов», Курган, 2004.
4. XXX международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-2004».
5. Third International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies — MMT-2004, Ariel, Israel, 2004.
6. European Congress on Advanced Materials and Processes — EUROMAT-2005, Prague, Czech Republic, 2005.
7. 8-й Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов», Курган, 2006.
8. European Congress on Advanced Materials and Processes — EUROMAT-2007, Nürnberg, Germany, 2007.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и библиографического списка, включающего 114 наименований. Работа изложена на 143 листах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту и описана структура диссертации.

В первой главе «Обзор литературы» дан обзор состояния вопроса в исследуемой области, на основании которого определены цели и задачи настоящей работы.

В первом разделе главы описывается электронная структура и магнитные свойства переходных $3d$ -металлов. Отмечено, что наиболее важной и полезной характеристикой, получаемой в результате расчётов электронной структуры, является плотность электронных состояний $n_{\sigma}(E)$, которая показывает количество валентных электронов системы со спином σ , имеющих энергию в интервале $(E, E + dE)$. Использование функции плотности состояний достаточно для описания большинства физических свойств металла.

Далее в этом же разделе первой главы описываются физические и математические модели, позволяющие описывать различные магнитные свойства металлов и сплавов. Показано, что для исследования свойств ферромагнетиков при 0 К приемлемым методом является зонная теория ферромагнетизма. Отмечается, что среди

методов, реализующих данный подход, наибольшей быстротой и точностью отличается приближение локальной спиновой плотности (LSDA) в рамках теории функционала плотности.

Во втором разделе главы кратко даны основные положения теории функционала плотности. Её важнейшим достижением является сведение многочастичной задачи описания взаимодействующего Ферми-газа электронов в металле к задаче движения одного электрона в эффективном кристаллическом поле. Это резко сокращает аналитические выкладки и объём математических расчётов, необходимых для нахождения электронной структуры вещества. Поскольку движение электрона в кристалле описывается уравнением Шрёдингера, далее приводится обзор основных работ, анализирующих достоинства и недостатки различных методов, используемых для его решения в расчётах зонной структуры металлов.

В третьем разделе первой главы рассмотрены литературные источники, посвящённые понятию энергии смешения с разных точек зрения, а также её роли в формировании устойчивости сплава к распаду на две фазы, которая связана со знаком изменения свободной энергии Гиббса при растворении:

$$\Delta G = \Delta E_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}. \quad (1)$$

При $T = 0$ К изменение свободной энергии Гиббса при сплавлении чистых элементов определяется только изменением энергии смешения системы.

Расчёты термодинамических характеристик неупорядоченных растворов замещения всегда осложняются необходимостью статистического усреднения всевозможных конфигураций расположения атомов примеси в решётке матрицы либо по объёму сплава, либо по времени. В конце третьего раздела проанализированы существующие методы проведения такого усреднения (метод когерентного потенциала и метод вариации кластеров Кикучи).

Во второй главе «Метод исследования» освещаются технические подробности и условия, в которых проводились численные эксперименты. Дается информация, необходимая для возможности повторения расчётов другими исследователями.

В первом разделе главы оцениваются основные погрешности вычислений, возникающие в рамках используемого метода. Отмечено, что метод ЛМТО несколько занижает значение равновесного параметра решётки, поэтому для увеличения точности расчётов были использованы либо экспериментальные значения, либо значения, полученные более точными методами EMTO и WIEN2K. Также проверялось влияние смещения атомов из узлов идеальной решётки Бравэ за счёт отличия в размерах атомов и иных причин. Проводилось сравнение различных приближений обменно-корреляционной энергии, в результате которого была выбрана параметризация Барта-Хедина. Исследовалась точность расчёта в зависимости от количества k -точек. Результаты исследования согласуются с теоретическими выкладками. Наконец, прово-

дилось изучение того, как влияет на энергию смешения учёт возможных вариантов размещения атомов примеси по суперячейке растворяющего элемента. Оказалось, что для разных сплавов это влияние различно, и особенно сильно для сплавов Fe–Mn и Fe–Ni. Проведённая оценка показала, что точность полученных значений полной энергии лежит в пределах 0,5 мРб/атом.

Во втором разделе главы подробно описан алгоритм поиска всех топологически неэквивалентных вариантов размещения атомов примеси по суперячейке сплава. Алгоритм, успешно и быстро решающий проблему, был разработан автором в процессе исследования и является существенным результатом диссертационной работы. Главным преимуществом алгоритма является то, что с его помощью можно получить статистически усреднённые значения энергий и магнитных моментов атомов для сплавов с различными степенями ближнего упорядочения.

Хотя для расчёта был выбран один из самых экономичных и быстродейственных методов, при расчёте больших систем (количество различных типов атомов с учётом симметрии системы более 5, количество атомов в ячейке более 20, количество неприводимых k -точек более 10) временные затраты даже для этого метода становятся немалыми, особенно при использовании небольших вычислительных мощностей. По этой причине было принято решение распараллелить алгоритм, то есть сделать так, чтобы несколько соединённых в сеть компьютеров могли рассчитать каждый свою часть задачи, обменявшись в конце получившимися результатами. В третьем разделе главы описываются изменения, сделанные в алгоритме расчёта, и исследуется их влияние на скорость работы программы.

Третья глава «Система сплавов железа и хрома» посвящена результатам исследований энергии смешения и магнитных моментов на атомах системы сплавов Fe–Cr в зависимости от концентрации хрома.

Вся совокупность данных о поведении α -твёрдых растворов системы железо-хром характеризует ее как типичную систему с положительной теплотой образования, а потому склонную к расслоению. Однако в последние годы появились исследования [1] ближнего порядка в системе железо-хром, в которых сделан вывод о том, что при относительно низких значениях концентрации хрома ближний порядок носит характер упорядочения, а при больших значениях соответствует расслоению. Эти результаты находятся в противоречии с изложенными выше характеристиками системы и, несомненно, нуждаются в уточнении физической природы аномалии упорядочения.

В термодинамическом описании $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ равновесия в сплавах железо-хром необходимо знать энергии взаимообмена (смешения) атомов железа и хрома в γ - и α -фазах, а также разность свободных энергий хрома с ГЦК- и ОЦК-решёткой. Для ОЦК-растворов существуют обширные термодинамические данные, для ГЦК же сплавов экспериментальные результаты практически отсутствуют, а имеющиеся оценки указанных параметров получены косвенным методом на основе анализа $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ рав-

новесия в этой системе. Однако точность таких оценок крайне низка, поэтому очень важно для проверки подобных данных получить результат независимого расчёта, хотя бы при 0 К, который имеет и самостоятельную ценность, потому что величина A^γ отражает характер ближнего упорядочения.

Результаты проведённого нами расчёта энергии смешения и магнитных моментов ОЦК-сплавов железо-хром представлены на рис. 1 и 2.

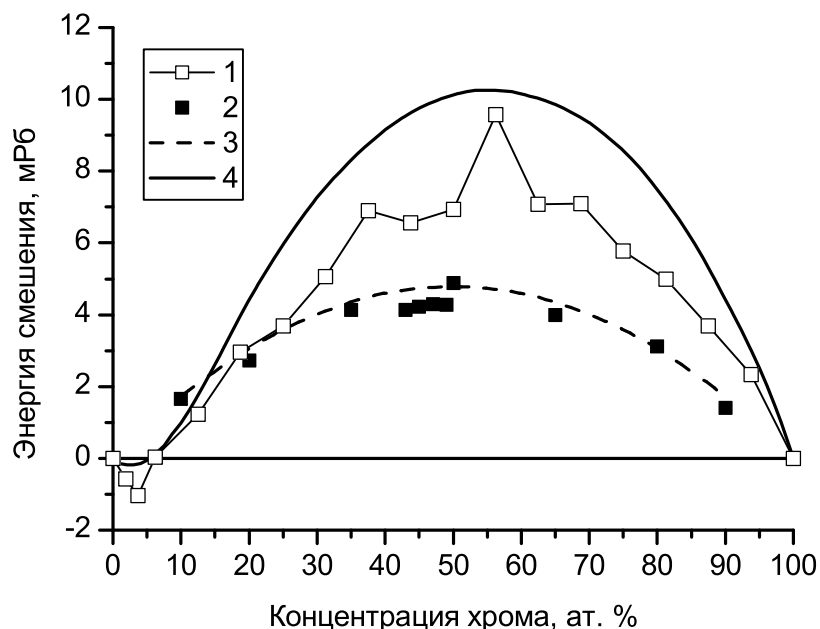


Рис. 1. Зависимость энергии смешения ОЦК-сплавов системы Fe–Cr от концентрации хрома. 1 — результаты расчётов настоящей работы; 2 — эксперимент при высокой температуре [2]; 3 — термодинамический расчёт [3]; 4 — расчёт из первых принципов [4]

Наиболее интересными являются результаты расчётов при малых значениях концентрации хрома: в районе 2–6 ат. % хрома энергия смешения оказалась отрицательной с минимумом вблизи 3 ат. % хрома. Эти факты можно использовать для объяснения выводов работы [1] о существовании ближнего упорядочения у слабо концентрированных сплавов. Соплассуется и интервал концентраций, для которого по нашим данным $E_{см} < 0$, а в [1] наблюдали ближний порядок.

На рис. 2 видно, что магнитные моменты в расчёте на один атом каждого типа и средний магнитный момент на атом системы находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. В области небольших концентраций хрома (примерно до 10 ат. %) наблюдается некоторое возрастание среднего магнитного момента атомов железа, которое лишь при 20 ат. % Cr сменяется монотонным убыванием; этот факт очень хорошо соплассуется с экспериментом. В указанной области резко возрастает также магнитный момент на самих атомах хрома.

Предлагается объяснение указанной аномалии, основанное на том, что появ-

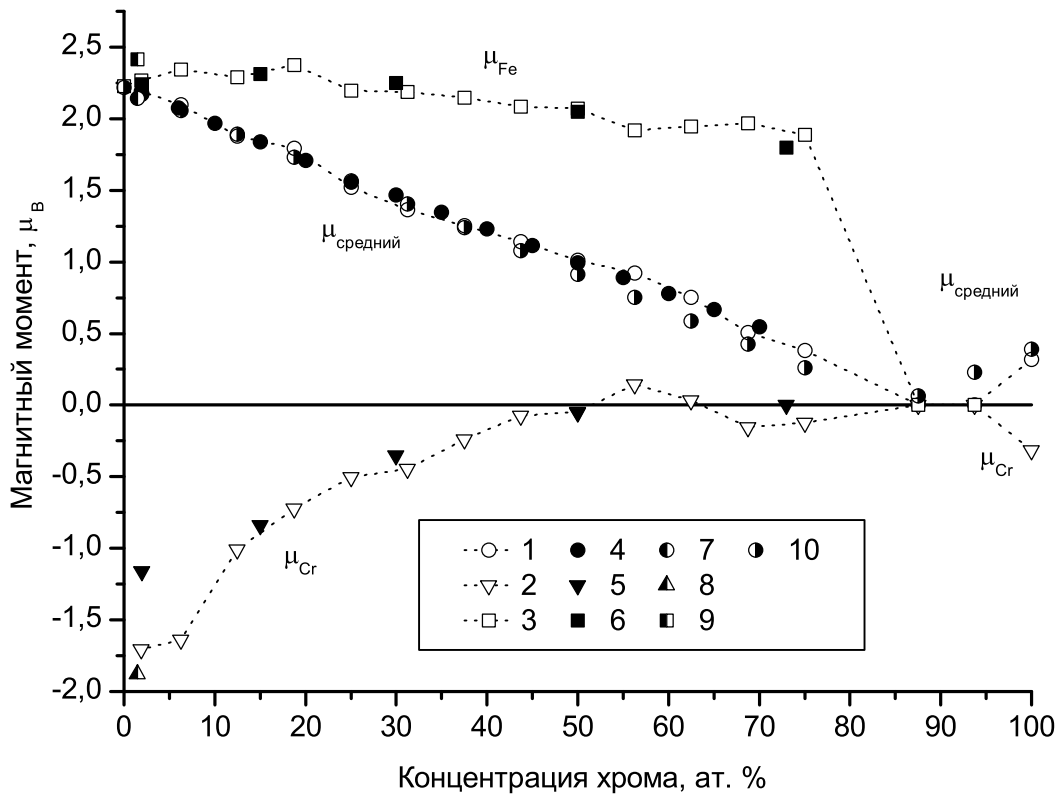


Рис. 2. Зависимость магнитных моментов ОЦК-сплавов системы Fe–Cr от концентрации хрома. 1, 2, 3 — результаты расчётов настоящей работы (соединены пунктиром); 4, 5, 6 — экспериментальные данные [5]; 7, 8, 9 — данные [6]; 10 — данные [7]. При значениях концентрации хрома больше 80 ат. % показаны средние модули магнитных моментов

ление атома хрома вызывает возмущение магнитной структуры в обширной зоне решётки α -железа, окружающей атом. Возникает некий кластер, отличающийся по свойствам от чистого железа. При увеличении концентрации хрома зоны магнитного возмущения в решётке железа начинают перекрываться, что приводит в области $x_{Cr} > 0,03$ к уменьшению энергии взаимодействия хром-железо. При росте концентрации хрома свыше 10 ат. % параметры взаимодействия мало зависят от концентрации.

Для энергии смешения γ -сплавов Fe–Cr были получены данные, приведённые на рис. 3. Энергия смешения оказалась отрицательной, и этот результат резко расходится, даже по знаку, с термодинамическими данными. Данные расчёта аппроксимированы уравнением для регулярных растворов:

$$E_{см}^{\gamma} = -27\,500 \cdot x(1 - x), \text{ Дж/моль}, \quad (2)$$

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

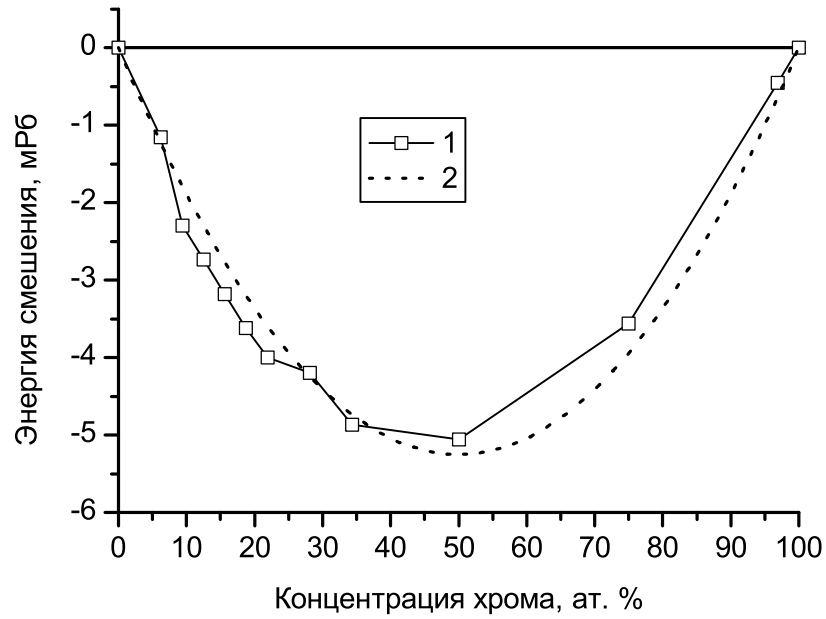


Рис. 3. Зависимость энергии смешения ГЦК-сплавов системы Fe–Cr от содержания хрома. 1 — результаты расчёта настоящей работы; 2 — аппроксимация зависимостью $E_{см}^{\gamma} = -21x(1-x)$ мРб/атом

Второе очень значительное расхождение между принятыми для ГЦК-растворов термодинамическими функциями [3, 4, 8] и результатами расчётов проявилось в оценке величины энергии ГЦК-хрома ${}^0G_{Cr}^{\gamma}$ и, соответственно, разности ${}^0G_{Cr}^{\gamma} - {}^0G_{Cr}^{\alpha} = \Delta^0G_{Cr}^{\gamma-\alpha}$. Наши расчёты показали, что при 0 К ${}^0G_{Cr}^{\gamma} - {}^0G_{Cr}^{\alpha} = 27,3$ мРб/атом = 35 827 Дж/моль, и этот результат подтверждён аналогичными первопринципными расчётами в работах [4] и [8], где были получены, соответственно, значения 32 и 28,4 мРб/атом. Среднее значение по результатам трёх расчётов составляет $\Delta^0G_{Cr}^{\gamma-\alpha} = 29,23$ мРб/атом = 38 530 Дж/моль.

Из равенства химических потенциалов на границе α - и γ -фаз можно найти температурные зависимости этих величин:

$$\begin{aligned} A^{\gamma} &= -27\,600 + 42,04 \cdot T - 0,0177 \cdot T^2, \text{ Дж/моль,} \\ \Delta^0G_{Cr}^{\gamma-\alpha} &= 38\,530 - 38,42 \cdot T + 0,0136 \cdot T^2, \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (3)$$

Их точность была рассмотрена на примере расчёта фазовой диаграммы $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ равновесия системы Fe–Cr [9]. Согласие рассчитанной и экспериментальной диаграмм вполне удовлетворительное. Таким образом, новые термодинамические функции, согласующиеся с данными первопринципных расчётов для 0 К, хорошо описывают и $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ фазовое равновесие при высоких температурах.

В четвёртой главе «Система сплавов железа и марганца» даётся рассмотрение ОЦК- и ГЦК-сплавов Fe–Mn. Обзор литературных данных для энергии взаимнообмена в этих сплавах даёт очень противоречивые результаты, различающиеся не только по

значению, но и по знаку, и по типу зависимости (например, [3, 10] и др.). Для ГЦК сплавов можно отдать предпочтение данным [10], полученным на основе экспериментов с гальванической ячейкой. Однако измерения в этом исследовании проводились при 1073–1273 К, поэтому поведение A^γ ниже 1073 К остаётся неопределённым. По существу, у нас нет критерия, позволяющего выделить данные какой-либо работы, как более надёжные.

На рис. 4 представлены результаты расчёта энергии смешения α -фазы методом ЛМТО. Видно, что уравнение прямой

$$\frac{E_{\text{см}}^\alpha}{1 - x_{\text{Mn}}} = 25\,200 (x_{\text{Mn}} - 0,015), \text{ Дж/моль} \quad (4)$$

достаточно точно аппроксимирует полученную зависимость при $x_{\text{Mn}} > 0,015$. Все лежащие на этой прямой точки соответствуют случаю, когда магнитные моменты атомов железа и марганца в основном совпадают по направлению («ферромагнитная ориентация»). При концентрации марганца 0,015 прямая должна пересечь ось абсцисс, т.е. энергия смешения — сменить свой знак, как это наблюдалось для сплавов Fe–Cr. Однако при $x_{\text{Mn}} < 0,015$ оказывается более устойчивой конфигурация, когда магнитные моменты атомов примеси устанавливаются антипараллельно моментам матрицы.

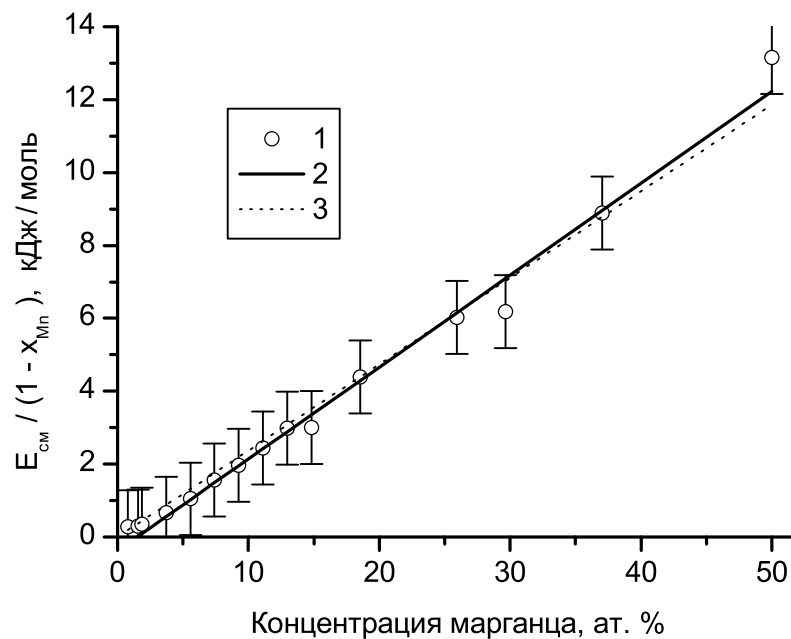


Рис. 4. Зависимость энергии смешения ОЦК-сплавов системы Fe–Mn от содержания марганца. 1 — результаты расчёта настоящей работы; 2 — аппроксиманта в области концентраций выше 1,5 ат. %; 3 — линейная аппроксиманта, проходящая через начало координат

Результаты наших расчётов не подтвердили подавляющее большинство данных для энергии смешения ОЦК сплавов. Дело в том, что экспериментального изучения

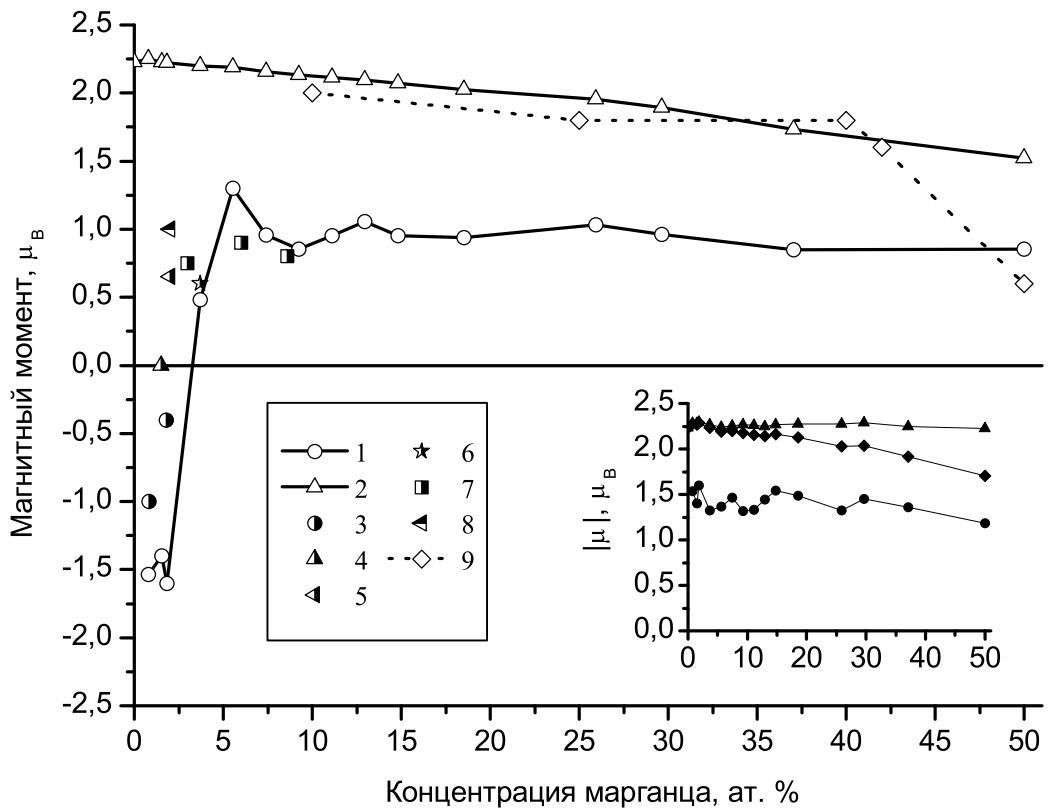


Рис. 5. Зависимость магнитных моментов ОЦК-сплавов системы Fe–Mn от концентрации марганца. Средний магнитный момент на атом сплава: 2 — наш расчёт, 9 — экспериментальные данные [11, 12]. Средний магнитный момент атомов Mn: 1 — наш расчёт; 3 — экспериментальные данные [6]; 4 — [13]; 5 и 8 — [14]; 6 — [15]; 7 — [11]. На вставке приведены результаты расчёта модулей магнитных моментов атомов Fe (верхняя кривая), атомов Mn (нижняя кривая) и среднего модуля моментов на атом сплава

теплоты смешения ОЦК сплавов системы Fe–Mn не проводилось, потому что область α -растворов в данной системе очень ограничена и по концентрациям, и по температуре. Эксперименты при низких температурах для таких систем практически невозможны. Поэтому все авторы использовали диаграмму равновесия α - и γ -фаз сплавов и термодинамические условия их равновесия, которые сводятся к равенству химических потенциалов компонентов в двух фазах.

Магнитные свойства ферромагнитных ОЦК Fe–Mn сплавов также изучены до сих пор не достаточно полно. Можно указать, в частности, на противоречивость существующих экспериментальных данных о величине локального магнитного момента на примеси марганца как по модулю, так и по направлению. В работе [16] прямым расчётом методом ЛМТО было показано, что состояния с параллельной и антипараллельной ориентацией примеси марганца в решётке железа устойчивы и вырождены по энергии. Это позволило авторам работы высказать предположение, что флуктуации между двумя указанными состояниями с противоположным спином и являются причиной противоречивости экспериментальных данных. Результаты нашего расчёта,

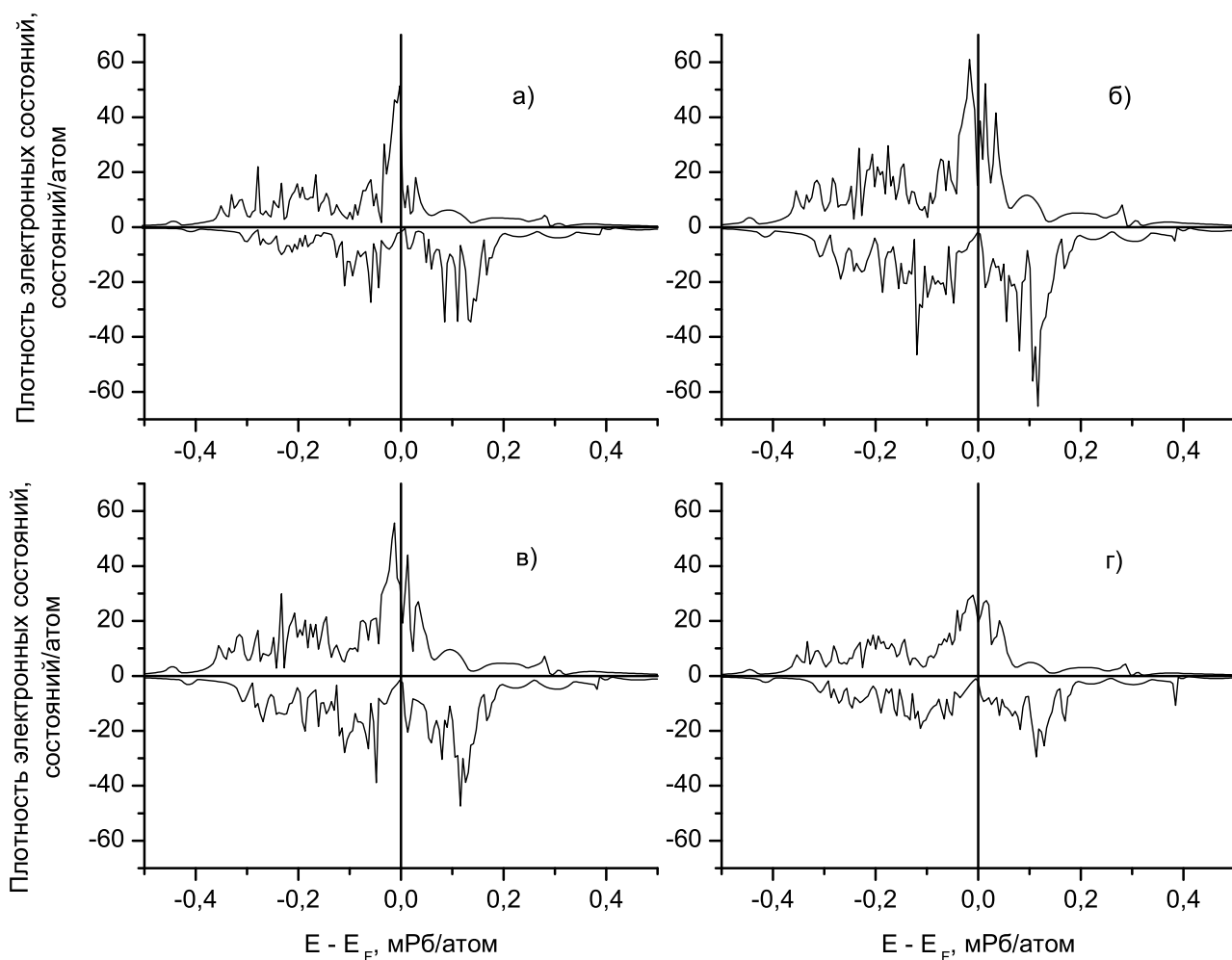


Рис. 6. Плотность электронных состояний на атомах марганца в ОЦК-сплавах системы Fe–Mn при некоторых составах. а) 1,85 ат. %; б) 5,56 ат. %; в) 7,41 ат. %; г) 18,5 ат. %.

приведённые на рис. 5, позволили уточнить выводы этой работы.

Как следует из приведённого рисунка, при малых значениях концентрации Mn (менее 1,5 ат. %), реализуется строго антипараллельное упорядочение магнитных моментов марганца и железа, поскольку величина среднего момента атомов Mn совпадает с значением модуля момента (см. вставку на рис. 5). Наш расчёт показал, что антипараллельная ориентация момента марганца все же энергетически предпочтительнее. Однако энергия, требуемая для переворота магнитного момента атома марганца действительно невелика. При концентрации 2 ат. % число атомов, находящихся в параллельной и антипараллельной конфигурации, примерно сравниваются, так что наблюдается нулевое значение среднего момента у атомов марганца. При дальнейшем росте содержания Mn примерно до 6–8 ат. % проявляется все возрастающее преобладание параллельной ориентации. Однако, начиная с 8 ат. % Mn средний момент атомов марганца стабилизируется при значении порядка $1 \mu_B$, что существенно ниже наблюдаемой величины среднего модуля момента, равной примерно $1,4 \mu_B$.

На рис. 6 приведены усреднённые плотности электронных состояний на атомах марганца при различных значениях его концентрации в ОЦК-растворе Fe–Mn.

Указанное обстоятельство позволяет предположить возможность смены знака энергии магнитного взаимодействия магнитных моментов атомов Mn и Fe в зависимости от расстояния между ними, обусловленную фриделевскими осцилляциями электронной плотности. Тогда связанные с этим эффекты фрустрации переводят твёрдый раствор в состояние типа спинового стекла. Также полученные нами результаты позволяют понять причину наблюдавшихся расхождений между имеющимися экспериментальными данными по величине и направлению магнитных моментов марганца при малых концентрациях. Она связана, по-видимому, с разбросом состава образцов.

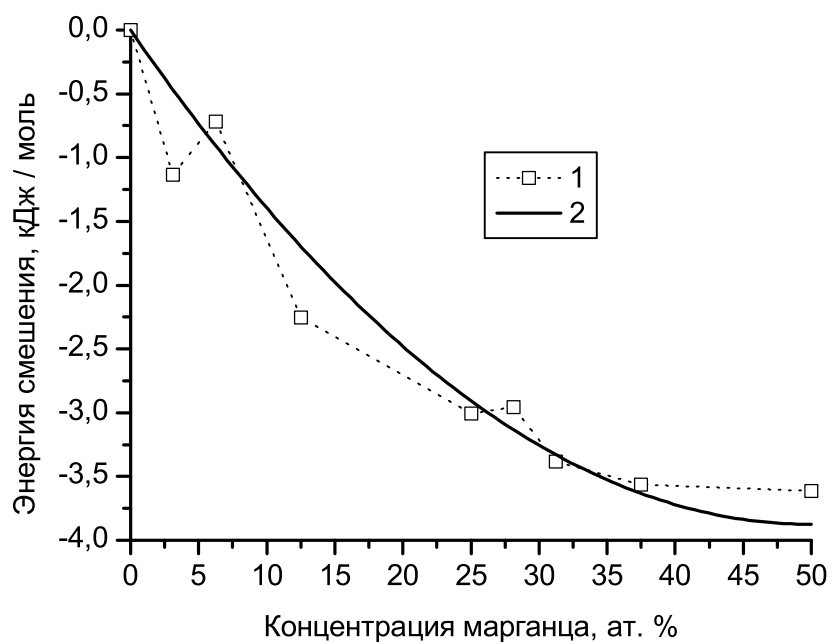


Рис. 7. Зависимость энергии смешения ГЦК-сплавов системы Fe–Mn от содержания марганца. 1 — результаты расчёта настоящей работы; 2 — аппроксиманта, описываемая уравнением (5)

Зависимость энергии смешения от концентрации марганца в твёрдом растворе замещения железа при 0 К представлена на рис. 7. Отметим прежде всего, что значения $E_{см}$ имеют отрицательный знак. Это означает, что данные сплавы склонны к упорядочению. Модуль энергии смешения возрастает при увеличении концентрации марганца до 50 ат. %. Концентрационную зависимость $E_{см}$ можно описать уравнением

$$E_{см}^{\gamma}(0) = -15\,500 \cdot x_{Fe} \cdot x_{Mn}, \text{ Дж/моль}, \quad (5)$$

характерным для регулярных растворов. Из этого уравнения следует, что $A^{\gamma}(0) = -15\,500$ Дж/моль. Исходя из приведённых данных, можно предположить, что энергия взаимообмена в интервале 0–1450 К практически не зависит от температуры и принимает значение $-15\,000 \pm 700$ Дж/моль.

Пятая глава «Система сплавов железа и никеля» посвящена результатам, полученным для системы сплавов Fe–Ni. Изучение литературных данных по системе сплавов железа и никеля показало крайнюю скудность информации о зависимости энергии смешения этого сплава от его состава, что ещё раз подтверждает актуальность настоящей работы.

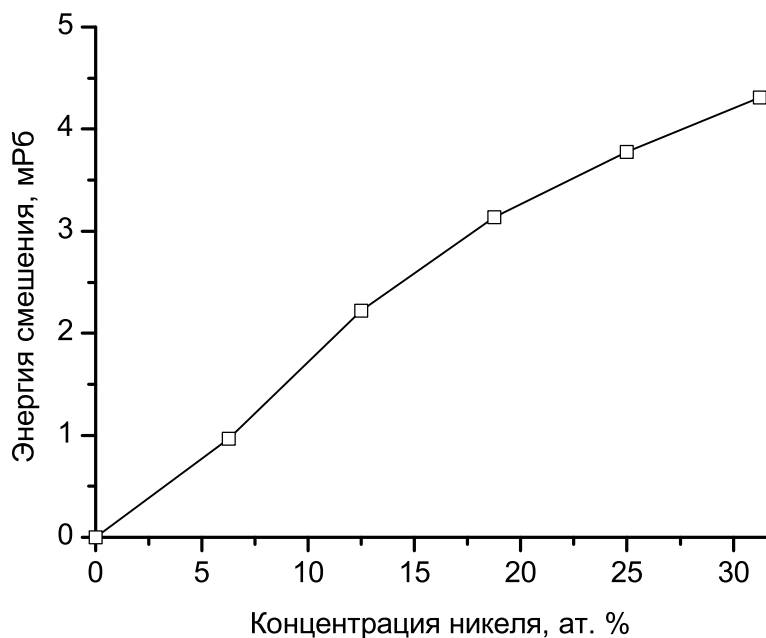


Рис. 8. Зависимость энергии смешения ОЦК-сплавов системы Fe–Ni от содержания никеля

На рис. 8 приведены результаты расчёта энергии смешения ОЦК сплавов Fe–Ni. Энергия смешения сплавов системы Fe–Ni имеет положительные значения в рассматриваемом интервале концентраций.

Экспериментальных данных по энергии смешения ОЦК-растворов Fe–Ni найти не удалось, но сравнивая магнитные моменты системы с опытными данными, мы видим, что они имеют хорошее соответствие. На рис. 9 показаны магнитные моменты сплава Fe–Ni. Как и для сплавов системы Fe–Cr, в области малых значений концентрации наблюдается максимум абсолютного значения среднего магнитного момента, но, в отличие от Fe–Cr, магнитный момент железа растёт гораздо быстрее и на рассматриваемом интервале концентраций не имеет тенденции к уменьшению.

На рис. 10 приведены результаты расчёта энергии смешения ГЦК сплавов Fe–Ni в зависимости от состава. Качественным подтверждением нашим данным служат данные высокотемпературного эксперимента [18]. При значении $x_{Ni} \approx 0,45$ энергия смешения меняет знак. Можно ожидать, что при значениях концентрации никеля меньше 45 ат. % сплав будет склонен к расслоению, а следовательно, к образованию кластеров чистых металлов. Этот вывод хорошо совпадает с экспериментом [19]. Авторы данного исследования обнаружили, что, начиная с 40 ат. %, становится отличной от нуля T_0 — верхний предел температуры образования областей с ближним антиферромагнитным

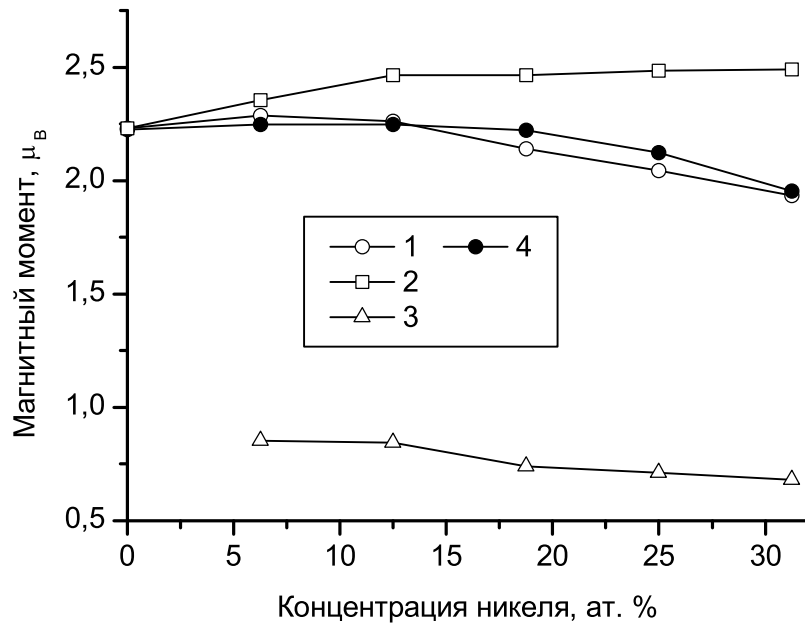


Рис. 9. Зависимость магнитных моментов ОЦК-сплавов системы Fe–Ni от концентрации никеля. Результаты расчёта настоящей работы: 1 — магнитный момент на атом сплава; 2 — магнитный момент на атом железа; 3 — магнитный момент на атом никеля. Экспериментальные данные [17]: 4 — магнитный момент на атом сплава

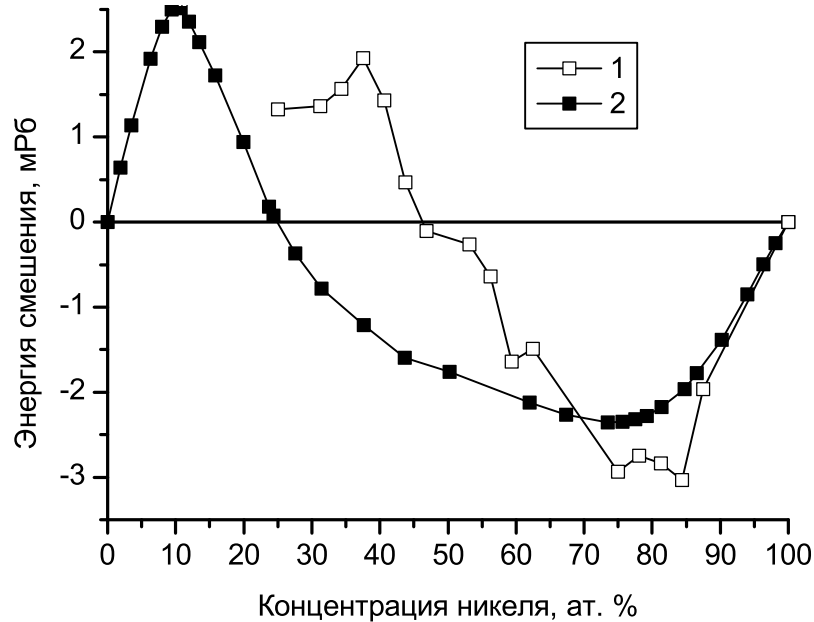


Рис. 10. Зависимость энергии смешения ГЦК-сплавов системы Fe–Ni от содержания никеля. 1 — результаты расчёта настоящей работы; 2 — высокотемпературный эксперимент [18]

порядком. Они показали, что центрами таких областей являются антиферромагнитные кластеры, состоящие из атомов железа в 1 координационной сфере.

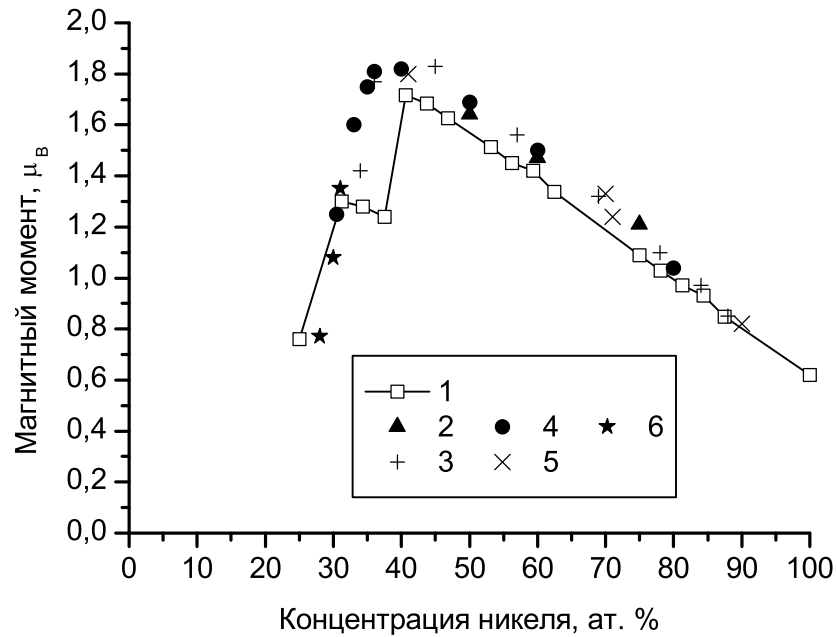


Рис. 11. Зависимость магнитных моментов ГЦК-сплавов системы Fe–Ni от концентрации никеля в сравнении с экспериментальными данными

Из образования антиферромагнитных кластеров железа в ферромагнитной матрице никеля следует резкое снижение среднего магнитного момента на атом сплава. На рис. 11 приведены результаты расчёта среднего магнитного момента ГЦК сплавов Fe–Ni в зависимости от состава. Как видно на рисунке, рост магнитного момента при уменьшении содержания никеля замедляется возле $x_{Ni} \approx 45$ ат. %, а потом сменяется резким падением вплоть до 25 ат. %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Проведено первопринципное моделирование электронной структуры, магнитных моментов и энергии смешения бинарных сплавов систем Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Ni во всём интервале составов методом ЛМТО и полнопотенциальным методом присоединённых плоских волн (WIEN-2K). Построены концентрационные зависимости энергии смешения и магнитных моментов на атомах компонент указанных систем.
2. Впервые показано, что энергия смешения ОЦК-сплавов Fe–Cr меняет знак с отрицательного на положительный при увеличении концентрации хрома выше 6–9 ат. %. Эффект смены знака энергии смешения связан со спецификой обменного взаимодействия атомов железа и хрома: при малом содержании атомов хрома последние ориентируют свой спин антипараллельно спином атомов железа. Именно этой ситуации соответствует отрицательный знак энергии смешения. Дальнейшее добавление атомов хрома приводит не только к разориентации маг-

нитных моментов, но и к уменьшению величины магнитного момента на атомах хрома. При этом энергия смешения становится положительной.

3. Установлено, что ГЦК-сплавы Fe–Cr характеризуются при 0 К отрицательной энергией взаимообмена атомов Fe и Cr: $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma} = -27,5$ кДж/моль, а энергия смешения имеет концентрационную зависимость $E_{\text{см}} = -27,5x(1-x)$ кДж/моль, характерную для регулярных растворов. Разность энергий ГЦК- и ОЦК-хрома при 0 К составляет согласно нашим расчётам 35,8 кДж/моль, что близко к результатам уже опубликованных исследований: 37,2 кДж/моль и 42,0 кДж/моль.
4. Полученные результаты находятся в противоречии с принятым в настоящее время термодинамическим описанием системы Fe–Cr, в соответствии с которым энергия взаимообмена $A_{\text{Fe-Cr}}^{\gamma}$ положительна, а $E_{\text{Cr}}^{\gamma} - E_{\text{Cr}}^{\alpha} = 10,46$ кДж/моль, т.е. в три раза меньше полученного в расчётах.
5. Представлено новое термодинамическое описание γ - и α -фаз сплавов Fe–Cr, согласующееся с результатами первопринципного расчёта и предсказывающее диаграмму $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ равновесия в системе Fe–Cr, близкую к экспериментальной.
6. Проведённые расчёты показывают, что при 0 К твёрдые растворы марганца в ГЦК- и ОЦК-железе близки по поведению к регулярным растворам, но имеют разные по величине и знаку энергии взаимообмена и, соответственно, энергии смешения: $A_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma} = -15,5$ кДж/моль, $A_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha} = +23,7$ кДж/моль. Можно утверждать, что ГЦК-растворы склонны к упорядочению, тогда как ОЦК-растворы — к расслоению.
7. Для α -твёрдых растворов вблизи 1,5 ат. % Mn имеется термодинамическая аномалия — изменение концентрационной зависимости энергии смешения, обусловленная переориентацией магнитных моментов атомов марганца.
8. Впервые обнаружено, что энергия смешения ГЦК-сплавов Fe–Ni при 0 К обнаруживает смену знака с положительного на отрицательный при концентрациях около 45 ат. % Ni, тогда как энергия ОЦК-сплавов Fe–Ni положительна во всём диапазоне концентраций.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Мирзоев, А.А. Особенности расчётов энергии смешения сплавов замещения переходных металлов методом ЛМТО / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». — 2003. — Вып. 3. — №6(22). — С. 45–49.
2. Мирзоев, А.А. Расчёт энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 97. — С. 11–16.
3. Мирзоев, А.А. Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчёта от количества k-точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев,

- М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». — 2005. — Вып. 6. — № 6. — С. 103–105.
4. Мирзоев, А.А. Энергия смешения и магнитное состояние компонентов сплавов Fe–Mn по результатам первопринципных расчётов в основном состоянии / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 101. — № 4. — С. 371–378.
 5. Мирзоев, А.А. Расчёт параметров стабильности ГЦК-растворов Fe–Cr с использованием результатов первопринципного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. — 2007. — Т. 103. — № 1. — С. 86–90.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мёссбауэровская спектроскопия термического и радиационно ускоренного расслоения в бинарных сплавах Fe–Cr / В. А. Шабашов, А. Л. Николаев, А. Г. Мукосеев и др. // *Изв. Академии Наук, сер. физ.* — 2001. — Т. 65, № 7. — С. 1010–1015.
2. *Dench, W. A. High Temperature Calorimeter for Measurement of Heats Alloying / W. A. Dench // Trans. Faraday Soc.* — 1963. — Vol. 59. — P. 1279–1292.
3. *Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans.* — 1973. — Vol. 4, no. 1. — P. 167–174.
4. Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys / P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // *Journal of Nuclear Materials.* — 2003. — Vol. 321, no. 1. — P. 84–90.
5. *Aldred, A. T. Ferromagnetism in iron-chromium alloys. I. Bulk magnetization measurements / A. T. Aldred // Phys. Rev. B.* — 1976. — Jul. — Vol. 14, no. 1. — P. 219–227.
6. *Kajzar, F. Magnetic-moment distribution and environmental effects in dilute iron-based alloy with V, Cr, and Mn impurities / F. Kajzar, G. Parette // Phys. Rev. B.* — 1980. — Dec. — Vol. 22, no. 11. — P. 5471–5481.
7. *Chuang, Y. Y. A Thermodynamic Description and Phase Relationships of the Fe–Cr System. I. The BCC Phase and the Sigma Phase / Y. Y. Chuang, J. C. Lin, Y. Chang // Calphad.* — 1987. — Vol. 11, no. 1. — P. 57–72.
8. Ab initio calculations of elastic and magnetic properties of Fe, Co, Ni, and Cr crystals under isotropic deformation / M. Černý, J. Pokluda, M. Šob et al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Jan. — Vol. 67, no. 3. — P. 035116.
9. Хансен, М. Структуры двойных сплавов. Ч. 1 / М. Хансен, К. Андерко. — М.: Металлургиздат, 1962. — 608 с.
10. *Hillert, M. Gibbs Energy of Solid Solutions of C, Cr, Mn, Mo and Ni in Fe / M. Hillert, M. Waldenström // Scandinavian Journal of Metallurgy.* — 1977. — Vol. 6, no. 5. — P. 211–218.
11. *Radhakrishna, P. Environmental effects in iron-manganese alloys / P. Radhakrishna, F. Livet // Solid State Commun.* — 1978. — Vol. 25. — P. 597.

12. *Kulikov, N. I.* Spin polarization of disordered Fe-Cr and Fe-Mn alloys / N. I. Kulikov, C. Demangeat // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55. — P. 3533–3542.
13. *Collins, M. F.* The magnetic moment distribution around transition element impurities in iron and nickel / M. F. Collins, G. G. Low // *Proc. Roy. Soc.* — 1965. — Vol. 86. — P. 535.
14. *Child, H. R.* Temperature dependence of the magnetic-moment distribution around impurities in iron / H. R. Child, J. W. Cable // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13. — P. 227–235.
15. *Mezei, F.* / F. Mezei // *Proc. of the Conf. on Neutr. Scatt.* — 1976. — Vol. II. — P. 670.
16. Electronic structure and magnetic properties of $3d$ impurities in ferromagnetic metals / V. I. Anisimov, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein et al. // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 37. — P. 5598–5602.
17. *Бозорт, Р.* Ферромагнетизм / Р. Бозорт. — М.: ИЛ, 1956. — 783 с.
18. Thermodynamic study of fe-ni solid solution / K. Ono, Y. Ueda, A. Yamaguchi, J. Moriyama // *Trans. JIM.* — 1977. — Vol. 18. — P. 610–616.
19. *Гоманьков, В. И.* Низкотемпературная диаграмма магнитных состояний сплавов системы железо-никель / В. И. Гоманьков, Б. Н. Мохов // *Физика и металлосведение прецизионных сплавов.* — 1980. — № 9. — С. 73–77.