

01,11,19

Изменение свойств железа при ОЦК–ГЦК-фазовом переходе

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ФБГУН объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г.
В окончательной редакции 7 октября 2020 г.
Принята к публикации 8 октября 2020 г.

Используя ранее разработанный метод расчета свойств кристалла на основе парного потенциала Ми–Леннард–Джонса, рассчитаны термодинамические свойства ОЦК- и ГЦК-фаз железа при температуре полиморфного ОЦК–ГЦК-фазового перехода. Рассчитаны 23 свойства железа и их изменения при ОЦК–ГЦК-переходе. Расчеты показали, что такие свойства как: параметр Грюнайзена, коэффициент теплового расширения и теплоемкость практически не изменяются при ОЦК–ГЦК-переходе. Модуль упругости, удельная энтропия, коэффициент Пуассона и удельная поверхностная энергия изменяются так же, как и молярный объем, т.е. в пределах 1%. Температура Дебая и ее производная по давлению уменьшаются при ОЦК–ГЦК-переходе так же, как увеличивается расстояние между центрами ближайших атомов, т.е. в пределах 2–3%. На основе анализа известных из литературы экспериментальных данных показано, что даже сравнительно точно измеримые параметры как коэффициент теплового расширения и модуль упругости измеряются с погрешностью превышающей значения скачков этих параметров при ОЦК–ГЦК-переходе. Указано, что аморфизация либо наноструктурирование определенной доли железа в процессе ОЦК–ГЦК-перехода может вносить вклад в изменения свойств железа при данном фазовом переходе.

Ключевые слова: железо, межатомный потенциал, ОЦК- и ГЦК-структура, полиморфный переход.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50462.209

1. Введение

Как известно из экспериментов [1–7] железо (Fe) при низких давлениях ($P \cong 0$) и при нагреве выше температуры $T_f = 1184$ К переходит из объемно-центрированной кубической (ОЦК, $Im3m$) α -фазы (феррит) в гранецентрированную кубическую (ГЦК, $Fm3m$) γ -фазу (аустенит). Данный полиморфный $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход является фазовым переходом первого рода. Поэтому при этом переходе молярный объем железа изменяется, уменьшаясь [5] от $V(\alpha) = 7.37$ до $V(\gamma) = 7.30$ [cm³/mol]. Таким образом, изменение объема при этом переходе равно: $\Delta V = V(\gamma) - V(\alpha) = -0.074$ [1]; -0.07 [5] [cm³/mol], а относительный скачек объема равен

$$\Delta V/V(\gamma) = [V(\gamma) - V(\alpha)]/V(\alpha) = -0.01 [1];$$

$$-0.0095 [5]; \quad -0.0096 [7] \cong -1\%.$$

Молярная энтропия при этом переходе возрастает на величину [1]: $\Delta S = S(\gamma) - S(\alpha) = 0.69$ J/(K · mol), т.е. удельная (на атом) нормированная энтропия возрастает на величину $\Delta s/k_B = 0.083$, где k_B — постоянная Больцмана.

Параметр решетки для ОЦК- и ГЦК-фаз железа при $P \cong 0$ и $T_f = 1184$ К равен [7]:

$$l(\alpha\text{-Fe}) = 2.867 \quad \text{и} \quad l(\gamma\text{-Fe}) = 3.651 [10^{-10} \text{ м}].$$

Так как расстояние между центрами ближайших атомов связано с параметром решетки соотношением: $c(\text{ОЦК}) = (3^{1/2}/2)l = 0.866l$ и $c(\text{ГЦК}) = (1/2^{1/2})l = 0.7071l$, то из этих формул и данных представленных в [7] получим

$$c(\alpha\text{-Fe}) = 2.4828 \quad \text{и} \quad c(\gamma\text{-Fe}) = 2.5816 [10^{10} \text{ м}],$$

т.е. $\Delta c/c(\alpha) = [c(\gamma) - c(\alpha)]/c(\alpha) = 0.0398$.

Несмотря на то что $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход изучается давно, но изменение термодинамических свойств при этом переходе изучены не достаточно точно. Это связано с экспериментальными трудностями, обусловленными тем, что при температуре Кюри $T_C = 1043$ К в железе происходит фазовый переход второго рода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Так как T_C всего на 141 К ниже чем T_f , то это соседство затрудняет измерение различных термодинамических свойств при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода, что и отмечалось в работах [1–5].

Более того, в связи с тем, что при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе происходит такое малое изменение объема и связанных с ним других свойств, то этот скачек свойств очень трудно экспериментально изменить. Дело усугубляется как близостью температуры Кюри, так и тем, что погрешность измерения некоторых свойств много больше величины скачка этих свойств при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Например, в [8, Fig. 5] показано, что изменение модуля упругости ($B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$) при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе меньше, чем

величина погрешности экспериментального определения величины B_T .

Изучение $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в железе методами компьютерного моделирования не позволили получить не только величину изменения свойства, но даже не позволили однозначно ответить о знаке изменения свойства при этом переходе [7–9]. В связи с этим, в настоящей работе были рассчитаны свойства α - и γ -фаз железа при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К аналитическим методом, изложенным в работах [10–12]. Цель этой работы — на основе единого метода рассчитать изменение всех термодинамических параметров железа при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

2. Метод расчета свойств однокомпонентного кристалла

Для расчета решеточных свойств кристалла однокомпонентного вещества необходимо определить, как потенциал взаимодействия пары его атомов, так и метод расчета, который основан на этом потенциале. Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид [13]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры.

Тогда, используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ температуру Дебая как функцию первого координационного числа (k_n) и расстояния между центрами ближайших атомов можно определить из выражения [14]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (2)$$

Здесь $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ — удельный объем, V и N — объем и число атомов в кристалле, k_p — коэффициент упаковки.

Функция A_w возникает в (2) из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad (3)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n},$$

где m — масса атома, \hbar — постоянная Планка, k_n — первое координационное число.

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, для удельной (на атом) свободной

энергии Гельмгольца кристалла можно принять выражение [10–12,15]:

$$f_H(k_n, c, T) = \left(\frac{k_n}{2} D \right) U(R) + 3k_B \Theta_E(k_n, c) \times \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E(k_n, c)} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где T — температура, Θ_E — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [15]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла, функция потенциальной энергии, в соответствии с (1), равна

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}.$$

Тогда из (4) для уравнения состояния $P(k_n, v, T)$ и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить [10–12]:

$$P = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D U'(R) + 3k_B \Theta_E \gamma E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (5)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D U''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 3N k_B \gamma^2 T F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}. \quad (6)$$

Здесь введены следующие функции:

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad (7)$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}.$$

Из формулы (2) легко найти выражения для первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (8)$$

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma(1+4X_w) - 2q = \gamma \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w} \right) = \frac{(b+2)(1+3X_w)}{6(1+X_w)^2}.$$

где введена функция: $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль квантовых эффектов.

Так как температура Дебая (2) не зависит от температуры при изохорическом нагреве, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в следующем виде [10–12,15]:

$$C_v = 3Nk_B F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad C_p = C_v (1 + \gamma \alpha_p T), \quad (9)$$

где изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [15]:

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{V B_T} = \frac{\gamma C_v}{N B_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left(\frac{v_0}{v} \right), \quad v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (10)$$

Из формулы (4) также можно рассчитать значение удельной (на атом) энтропии системы [12,15]:

$$s = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial T} \right)_v = 3k_B \left\{ - \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] + \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) / \left[\exp \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 1 \right] \right\} \quad (11)$$

В рамках RP-модели из [12] для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла (σ), ее изохорной и изобарной производных по температуре можно получить следующие выражения:

$$\sigma = - \frac{k_n D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} \left[U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right], \quad (12)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v = - \frac{3k_B R^2 \gamma}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_p &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = \sigma'(T)_v + v \alpha_p \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_T \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \alpha_p \Delta_p. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь введенные функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta_p &= - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_T = 1 + \left\{ U'(R) - \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right. \\ &\quad \times \left. \frac{54\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right\} / \\ &\quad \left\{ 2 \left[U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \\ t_y(y) &= 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}. \end{aligned}$$

При $T \rightarrow 0$ К функции из (13) и (14) стремятся к нулю при любом R , что согласуется с третьим началом термодинамики в „сильной“ формулировке Планка.

Коэффициент Пуассона μ_p кристалла при различных R – T -условиях можно рассчитать из соотношения [16]:

$$\mu_p = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 X_{sc} \gamma^2}, \quad X_{sc} = \frac{\sigma}{c B_T}. \quad (15)$$

Полученные выражения (2)–(15) позволяют рассчитать зависимость, как уравнения состояния, так и указанных свойств от нормированного объема $v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и температуры T для однокомпонентного кристалла с заданной структурой (т.е. при данных значениях k_n и k_p) если известны параметры межатомного потенциала (1).

3. Определение параметров межатомного потенциала

Применим формализм (2)–(15) для расчета свойств железа (Fe, масса атома $m = 55.847$ а.м.у.) с различной структурой. Для ОЦК- α -Fe (где $k_n = 8$ и $k_p = 0.6802$) параметры потенциала (1) были определены самосогласованным методом в работах [10,13], и они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} r_0(\alpha) &= 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D(\alpha)/k_B = 12561.53 \text{ К}, \\ a(\alpha) &= 3.09, \quad b(\alpha) = 8.37. \end{aligned} \quad (16)$$

Что касается высокотемпературной ГЦК- γ -фазы железа (где $k_n = 12$ и $k_p = 0.7405$), то если использовать для нее параметры потенциала (16), то при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К с помощью формализма из (2)–(15) получим для скачка объема: $\Delta V/V(\alpha) = -9.63\%$, что на порядок больше экспериментальной величины. Это связано с тем, что при изменении структуры кристалла происходит перераспределение электронной плотности, что и приводит к изменению параметров парного межатомного потенциала.

Поэтому для ГЦК- γ -фазы железа параметры потенциала (1) были получены из параметров $r_0(\alpha)$ и $D(\alpha)$ потенциала (16) для α -Fe-методом, который был использован в работах [11,17]. Суть метода в следующем. Если при полиморфном превращении величина первого координационного числа k_n возрастает от 8 до 12, то расстояние между центрами ближайших атомов возрастает в соотношении [18, р. 288]: $r_0(12) = (1.14/1.11)r_0(8)$. Так как при переходе от ОЦК- к ГЦК-структуре значение энергии межатомной связи кристалла перераспределяется от $k_n = 8$ связей с ближайшими соседями к связям с $k_n = 12$, то величина глубины парной межатомной связи для ГЦК-кристалла можно оценить по формуле: $D(12) = (8/12)D(8)$. При этом мы полагаем, что степенные параметры потенциала (1) a и b при полиморфном превращении не изменяются. Несмотря на свою простоту, данный метод позволил получить параметры потенциала, из которых были рассчитаны свойства различных фаз Fe [11], Si и Ge [17].

Таблица 1. Рассчитанные свойства α -Fe и γ -Fe железа при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К

hfil Свойство [единица измерения]	α -Fe	γ -Fe	$\Delta X \times 100$
$V = [\pi N / (6k_p)] c^3$ [cm ³ /mol]	7.3847	7.3135	-0.964
c [10 ⁻¹⁰ m]	2.5162	2.5801	2.539
Θ — температура Дебая [К]	391.19	381.55	-2.465
$\gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T$	1.7207	1.7209	0.013
$q \cdot 10^3 = [(\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T] \cdot 10^3$	7.6357	7.4459	-2.486
$z = -(\partial \ln q / \partial \ln V)_T$	1.7359	1.7357	-0.013
$B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$ [GPa]	135.73	137.05	0.972
$B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$	5.9665	5.9668	0.004
$\alpha_p = \gamma C_v / (B_T V)$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	42.602	42.619	0.040
$\alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$ [10 ⁻³ GPa/K]	5.7823	5.8409	1.014
$C_v / (Nk_B)$ — изохорная теплоемкость	2.9847	2.9854	0.025
$C_p / (Nk_B) = [C_v / (Nk_B)](1 + \gamma \alpha_p T)$	3.2437	3.2447	0.031
$S / (Nk_B) = s / k_B$ — нормированная энтропия	7.1930	7.2676	1.037
$\Theta'(P) = (\partial \Theta / \partial P)_T$ [K/GPa] ¹⁾	4.9567	4.7885	-3.394
$C'_v(P) / (Nk_B)$ [10 ⁻³ /GPa] ¹⁾	-0.3864	-0.3827	0.949
$\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$ [10 ⁻⁶ / (K · GPa)] ¹⁾	-1.5661	-1.5517	0.919
$C'_p(P) / (Nk_B)$ [10 ⁻³ /GPa] ¹⁾	-9.9569	-9.8684	0.889
$\sigma(100)$ [10 ⁻³ J/m ²]	2091.0	2104.6	0.651
$X_{sc} \cdot 10^3 = 10^3 \cdot \sigma(100) / (c B_T)$	61.227	59.521	-2.787
μ_p — коэффициент Пуассона	0.3851	0.3818	-0.854
$\sigma'(T)_v = (\partial \sigma / \partial T)_v$ [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-64.294	-64.736	-0.687
$\sigma'(T)_p = (\partial \sigma / \partial T)_p$ [10 ⁻⁶ J/(m ² K)]	-134.98	-135.91	-0.690
$\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_T$ [10 ⁻³ J/(m ² GPa)] ¹⁾	12.220	12.183	-0.306

Примечание. ¹⁾ Рассчитано численным дифференцированием параметра по давлению вдоль изотермы.

Таким методом для ГЦК- γ -Fe были получены следующие значения параметров потенциала (1): $r_0(\gamma) = 2.5445 \cdot 10^{-10}$ м, $D(\gamma)/k_B = 8374.353$ К, $a(\gamma) = 3.09$, $b(\gamma) = 8.37$.

Но при расчетах свойств ГЦК- γ -Fe-методом из [10–12] эти параметры показали плохие результаты для скачка объема: $\Delta V/V(\alpha) = -0.488\%$, что в два раза меньше экспериментальной величины. Поэтому в последующем была сделана подгонка величины $r_0(\gamma)$ до получения экспериментального значения [7]: $\Delta V/V(\alpha) = -0.96\%$. Таким образом, для ГЦК- γ -Fe было получено

$$r_0(\gamma) = 2.5404 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D(\gamma)/k_B = 8374.353 \text{ К},$$

$$a(\gamma) = 3.09, \quad b(\gamma) = 8.37. \quad (17)$$

Отметим, что параметры (17) мало отличаются от параметров потенциала (1), которые были получены для ГЦК- γ -Fe в работе [19] иным методом расчета:

$$r_0(\gamma) = 2.517 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D(\gamma)/k_B = 8130.36 \text{ К},$$

$$a(\gamma) = 3.5, \quad b(\gamma) = 7.0. \quad (18)$$

Но при расчетах свойств ГЦК- γ -Fe-методом из [10–12] параметры (18) показали худшие результаты для $\Delta V/V(\alpha)$, чем параметры (17). Поэтому при расчете свойств α - и γ -фаз Fe при $T_f = 1184$ К мы использовали параметры (16) и (17) соответственно.

4. Результаты расчета свойств железа и их обсуждение

В табл. 1 представлены рассчитанные с помощью формализма из (2)–(15) при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К свойства (они указаны в первом столбце) для α - и γ -фаз железа. Во втором и третьем столбцах табл. 1 представлены абсолютные значения свойств для α -Fe и γ -Fe, а в четвертом столбце представлена величина их относительного изменения (в %): $\Delta X = [X(\gamma) - X(\alpha)]/X(\alpha)$.

Из представленных в табл. 1 результатов можно сделать следующие выводы:

1. Рассчитанные нами молярные объемы получились больше, чем экспериментальные значения [5]: $V(\alpha) = 7.37$ и $V(\gamma) = 7.30$ cm³/mol]. Изменение молярного объема у нас составляет: $\Delta V = -0.0712$ [cm³/mol], что сравнимо с экспериментальной величиной в пределах точности ее определения.

2. Расчеты расстояния между центрами ближайших атомов показали: для ОЦК-фазы рассчитанная $c(\alpha\text{-Fe})$ больше, чем экспериментальная величина [7]: $c(\alpha\text{-Fe}) = 2.4828$; для ГЦК-фазы рассчитанная величина сравнима с экспериментальным значением [7]: $c(\gamma\text{-Fe}) = 2.5816$ [10⁻¹⁰ m]. Поэтому скачок $\Delta c/c(\alpha)$ получился у нас чуть меньше экспериментального значения [7]: $\Delta c/c(\alpha) = 3.98\%$.

3. Расчет изменения удельной энтропии при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе показал: $\Delta s/k_B = 0.0746$. Это согласуется с

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические (из [8]) оценки коэффициента теплового расширения железа при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Здесь $\Delta\alpha_p = [\alpha_p(\gamma) - \alpha_p(\alpha)]/\alpha_p(\alpha)$

Источник данных	$\alpha_p(\text{bcc-Fe}), 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_p(\text{fcc-Fe}), 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\Delta\alpha_p, \%$
Basinski-1955 [24]	43.8	70.8	61.6
Novikova-1974 [2]	46.5	67.2	44.5
Acet-1994 [25]	42.0	67.2	60.0
Liu-2004 [4]	51.4 ± 3	69.6 ± 3	35.4
Balagurov-2018 [7]	50.0	55.0	10.0
Theory: Dong-2017 [8]			
LSF scheme	49.5	81.6	64.8
FS scheme	47.4	85.8	81.0

экспериментальной оценкой [1]: $\Delta s/k_B = 0.083$, в пределах точности ее определения.

4. Из наших результатов наклон линии $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода при $P = 0$ получился равным: $\partial T_f / \partial P = \Delta V / \Delta S = -114.8 \text{ K/GPa}$. Это хорошо согласуется как с оценкой из обзора [1]: $\partial T_f / \partial P = -105 \pm 5 \text{ K/GPa}$, так и с более свежими данными из работ [20,21].

5. Температура Дебая при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе уменьшается. Это отмечалось и в работах других авторов: $\Theta(\alpha) = 419 \text{ K}$ и $\Theta(\gamma) = 335 \text{ K}$ [22]; $\Theta(\alpha) = 303 \text{ K}$ и $\Theta(\gamma) = 225.5 \text{ K}$ [23]. Отметим, что расчеты $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода из [8, Fig. 5] показали неизменность Θ при расчете по FS-схеме и увеличение Θ при расчете по LSF-схеме.

6. Первый параметр Грюнайзена γ при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе незначительно увеличивается, что согласуется с результатами работы [6].

7. Второй (q) и третий (z) параметры Грюнайзена при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе уменьшаются.

8. Модуль упругости B_T при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе увеличивается, что согласуется с результатами работ [6,23]. Отметим, что расчеты из [8, Fig. 5] показали уменьшение величины B_T при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

9. Производная функции B_T по давлению при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе при $P = 0$ незначительно уменьшается, что согласуется с результатами работы [23].

10. Коэффициент теплового расширения α_p при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе незначительно увеличивается. Увеличение α_p при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе отмечалось в работах [2,4,7,8,23–25]. Эти данные представлены в табл. 2. При этом, как это отмечалось в работах [2, стр. 199; 4], близость температуры Кюри приводит к различию экспериментальных данных для $\alpha_p(\alpha\text{-Fe})$ в 1.5 раза. Поэтому, как видно из табл. 2, величина $\Delta\alpha_p = [\alpha_p(\gamma) - \alpha_p(\alpha)]/\alpha_p(\alpha)$ изменяется в очень широких пределах.

11. Значения произведения $\alpha_p \cdot B_T$ и молярных теплоемкостей C_v и C_p при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в железе незначительно увеличиваются.

12. Производная температуры Дебая по давлению уменьшается при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Это согласуется

с результатами работы [22]: $\Theta'(P)_\alpha = 4.89 \text{ K/GPa}$ и $\Theta'(P)_\gamma = 1.38 \text{ K/GPa}$.

13. Изотермические производные α_p и молярных теплоемкостей (C_v и C_p) по давлению возрастают при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

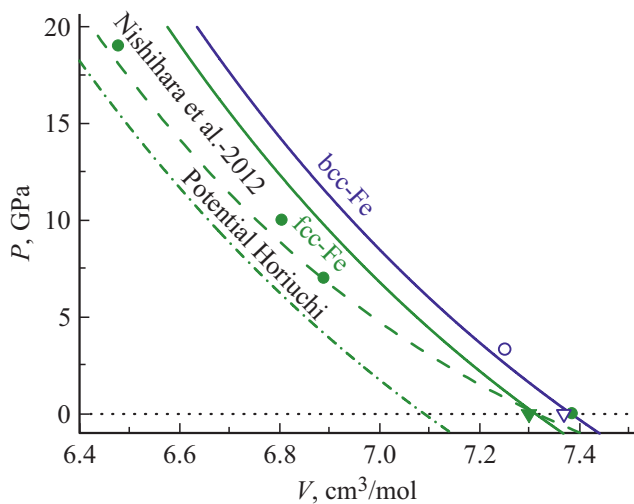
14. Удельная поверхностная энергия грани (100) железа возрастает при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Это отмечалось и в работах других авторов: $\sigma(\alpha) = 1910$ и $\sigma(\gamma) = 2170 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ [26]; $\sigma(\alpha) = 2040$ и $\sigma(\gamma) = 2170 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ [27]; $\sigma(\alpha) = 2482$ и $\sigma(\gamma) = 3372 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ [28]. Отметим, что из литературы известны теоретические результаты с противоположным соотношением величины $\sigma(100)$ для ОЦК- и ГЦК-фаз железа (например [29]). Но результаты эти получены, как правило, при $T = 0 \text{ K}$ и при неопределенном значении давления.

15. Коэффициент Пуассона уменьшается при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Это согласуется с результатами, представленными в работах [30;32, стр. 313].

16. Производные удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре и по давлению уменьшаются при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе при $P = 0$ и $T_f = 1184 \text{ K}$.

Отметим, что при ОЦК \rightarrow ГЦК-переходе происходят два противоположных процесса: с одной стороны — уплотнение структуры, а с другой стороны — увеличение расстояния между центрами ближайших атомов. Поэтому при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе происходят столь малые изменения свойств, что их очень трудно экспериментально измерить. Даже один из самых точно измеряемых параметров — коэффициент теплового расширения определяется при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе с большой погрешностью [2,4].

На рисунке показана зависимость давления (в GPa) от молярного объема (в cm^3/mol) в области $\alpha - \gamma$ -перехода. Сплошные линии на рисунке — расчеты по формуле (5) при $T_f = 1184 \text{ K}$: верхняя кривая — для ОЦК-Fe, нижняя — для ГЦК-Fe. Треугольники — значения объема при $P = 0$ и $T_f = 1184 \text{ K}$ из [1,3,5]: сплошной треугольник — объем ГЦК-Fe, открытый треугольник — объем ОЦК-Fe. Сплошные кружки — данные из [32] для ГЦК-Fe, полученные в области



Зависимость давления от молярного объема в области $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в железе. Сплошные линии — расчеты по формуле (5) при $T_f = 1184$ К: верхняя кривая — для ОЦК-Fe, нижняя — для ГЦК-Fe. Треугольники — значения объема при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К из [1,3,5]: сплошной треугольник — объем ГЦК-Fe, открытый треугольник — объем ОЦК-Fe. Сплошные кружки — данные из [32] для ГЦК-Fe, полученные в области температур 1000–1150 К. Открытый кружок — данные из [32] для ОЦК-Fe, полученные при температуре 1020 К. Штрих-пунктирная линия — расчет уравнения состояния ГЦК-Fe с использованием параметров потенциала (18) из работы Horiuchi et al. [19]. Штриховая линия — аппроксимация экспериментальных данных, полученных в работе Nishihara et al. [33] при 1073 К для ГЦК-Fe, уравнением состояния Birch–Murnaghan (см. текст).

температур 1000–1150 К. Открытый кружок — данные из [32] для ОЦК-Fe, полученные при температуре 1020 К. Штрих-пунктирная линия — расчет уравнения состояния ГЦК-Fe с использованием параметров потенциала (18) из работы Horiuchi T. et al. [19].

На рисунке штриховой линией показана аппроксимация экспериментальных данных, полученных в работе Nishihara et al. [33] при 1073 К для ГЦК-Fe, уравнением состояния Birch–Murnaghan 3rd ordered, которое имеет вид:

$$P = \frac{3}{2} B_{0T} \left[\left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_{0T} - 4) \left[\left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}.$$

Здесь V_{0T} , B_{0T} , B'_{0T} — это подгоночные параметры, которые для ГЦК-Fe, согласно [33], равны

$$V_{0T} = 48.600 \pm 0.098 \text{ \AA}^3/\text{at} = 7.3169 \pm 0.0148 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$B_{0T} = 88.9 \pm 5.1 \text{ GPa}, \quad B'_{0T} = 8.9 \pm 0.7. \quad (19)$$

Таким образом, из данных работы [33] можно оценить точность экспериментального определения указанных

параметров: $[X] = \pm \delta X/X$. Из (19) получим

$$[V_{0T}] = \pm 0.02\%, \quad [B_{0T}] = \pm 5.7\%, \quad [B'_{0T}] = \pm 7.9\%.$$

Из этих данных (табл. 1 и рисунок) можно легко понять, что даже при $P = 0$ погрешность определения упругих параметров B_T и $B'(P)$ при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе больше, чем значения скачков этих параметров при этом фазовом переходе.

В работе [7] было обнаружено, что в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в интервале температур от 1183 К до 1208 К образуется до 10–20% аморфного состояния железа. Появившись при 1183 К, доля аморфного состояния достигает максимума при 1193–1198 К, и исчезает при 1208 К по мере перехода ОЦК-структуры в ГЦК. По мнению авторов [7] „наблюдаемые эффекты связаны с образованием в ходе перехода паракристаллических кластеров малых размеров с большой дисперсией параметров ячейки“. Как было показано в [34,35], и наноструктурирование [34], и аморфизация [35] кристалла приводят к одинаковым изменениям его свойств. Эти процессы увеличивают коэффициент теплового расширения α_p , молярную теплоемкость C_p , коэффициент Пуассона μ_p , и удельную энтропию s . Эти же процессы уменьшают модуль упругости B_T , температуру Дебая Θ и удельную поверхностную энергию σ железа. Исходя из этого, легко понять, что появление наноструктурированной или аморфной фазы может вносить изменения в скачки параметров, которые были рассчитаны здесь для „чистого“ $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода, и которые представлены в табл. 1. Поэтому представленные здесь результаты расчета можно использовать, как для изучения $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода, так и для оценки вклада магнитной, наноструктурной, вакансионной либо других подсистем в свойства железа при этом переходе.

В заключение стоит отметить, что используемая в работе модель, является изотропной, что легко видеть из формулы (4). Вместе с тем, ОЦК- и ГЦК-кристаллы имеют кубическую анизотропию. Согласно [36, стр. 286] фактор упругой анизотропии, определяющий меру изотропности кристалла, для кубической структуры определяется соотношением: $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$, где C_{ij} — упругие константы кристалла. Для упругоизотропного тела $A = 1$. Если использовать для C_{ij} экспериментальные данные из работы [9], то для фактора упругой анизотропии получим

для ОЦК-Fe (при 4.2 К: $C_{11} = 243.1$, $C_{12} = 138.1$ и $C_{44} = 121.9$ GPa): $A = 2.322$,

для ГЦК-Fe (при 1428 К: $C_{11} = 154$, $C_{12} = 122$ и $C_{44} = 77$ GPa): $A = 4.813$.

Поэтому при изучении $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода необходимо учитывать также и изменение анизотропии кристалла железа. Но эта задача выходит за рамки настоящей работы.

5. Заключение

Путем подгонки под значение скачка объема при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе в железе при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К определены параметры парного межатома потенциала Ми–Леннард–Джонса для ГЦК- γ -Fe.

На основе полученных параметров в рамках единого метода рассчитаны 23 свойства α - и γ -фаз железа при $P = 0$ и $T_f = 1184$ К. Расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для ΔV , $\Delta s/k_B$ и $\partial T_f/\partial P$. Это позволяет утверждать корректность и других рассчитанных параметров, которые измеряются с большой погрешностью.

Расчеты показали, что такие свойства как: γ , z , $B'(P)$, α_p , C_v и C_p практически не изменяются при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе. Функции B_T , $\alpha_p \cdot B_T$, s , $\alpha'_p(P)$, $C'_v(P)$, $C'_p(P)$, $\sigma(100)$, μ_p , $\sigma'(T)_v$, $\sigma'(T)_p$ и $\sigma'(P)_T$ изменяются так же, как и молярный объем кристалла, т.е. в пределах 1%. Параметры Θ , q , $\Theta'(P)$ и $X_{sc} = \sigma(100)/(c \cdot B_T)$ уменьшаются при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе так же, как увеличивается расстояние между центрами ближайших атомов (c), т.е. в пределах 2–3%.

На основе анализа известных из литературы экспериментальных данных показано, что даже сравнительно точно измеримые параметры как α_p и B_T измеряются с погрешностью превышающей значения скачков этих параметров при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

Указано, что обнаруженное в работе [7] явление аморфизации (либо наноструктурирования) определенной доли железа в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода может вносить свой вклад в изменения свойств железа при данном фазовом переходе.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа № 6, грант 2–13).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.J. Swartzendruber. Bull. Alloy Phase Diagrams **3**, 2, 161 (1982).
- [2] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [3] J.M. Besson, M. Nico. J. Geophys. Res. **95**, B13, 21717 (1990).
- [4] Y.C. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer. Thermochem. Acta **413**, 1-2, 215 (2004).
- [5] S. Klotz, Y. Le Godec, T. Strässle, U. Stühr, Appl. Phys. Lett. **93**, 9, 091904 (2008).
- [6] P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, K.D. Litasov. Geodynam. Tectonophys. **5**, 1033 (2014).
- [7] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, И.С. Головин. Письма в ЖЭТФ **107**, 9, 583 (2018). [A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, I.S. Golovin. JETP Lett. **107**, 9, 558 (2018)].
- [8] Z. Dong, W. Li, D. Chen, S. Schönecker, M. Long, L. Vitos. Phys. Rev. B **95**, 5, 054426 (2017).
- [9] J. Meiser, H.M. Urbassek. Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. **28**, 5, 055011 (2020).
- [10] М.Н. Магомедов. ЖТФ **85**, 11, 48 (2015). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **60**, 11, 1619 (2015).]
- [11] М.Н. Магомедов. ЖТФ **87**, 4, 549 (2017). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **62**, 4, 569 (2017).]
- [12] М.Н. Магомедов. Рос. нанотехнологии **14**, 1-2, 19 (2019). [M.N. Magomedov, Nanotechnol. Rus. **14**, 1-2, 21 (2019).]
- [13] М.Н. Магомедов. ФТТ **62**, 7, 998 (2020). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, 7, 1126 (2020).]
- [14] М.Н. Магомедов. ФТТ **60**, 5, 970 (2018). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **60**, 5, 981 (2018).]
- [15] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела, Мир, М. (1975), 383 с. [L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials. J. Wiley and Sons Ltd., N.Y. (1973).]
- [16] Е.Ф. Пичугин. Изв. вузов. Физика **6**, 77 (1962).
- [17] М.Н. Магомедов. ФТТ **59**, 6, 1065 (2017). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **59**, 6, 1085 (2017).]
- [18] S.S. Batsanov, A.S. Batsanov. Introduction to structural chemistry. Springer Science & Business Media, Heidelberg (2012). 545 p.
- [19] T. Horiuchi, H. Uzawa, M. Igarashi, F. Abe, T. Mohri. Calphad **26**, 1, 3 (2002).
- [20] J. Zhang, F. Guyot. Phys. Chem. Minerals **26**, 6, 419 (1999).
- [21] M. Abuin, Z. Turgut, N. Aronhime, V. Keylin, A. Leary, V. Degeorge, J. Horwath, S.L. Semiatin, D.E. Laughlin, M.E. Mchenry. Determination of Pressure Effects on the $\alpha \rightarrow \gamma$ Phase Transition and Size of Fe in Nd-Fe-B Spring Exchange Magnets (2015).
- [22] N.N. Sirota, N.A. Konoplin, T.M. Soshnina. Dokl. Phys. **50**, 11, 553 (2005).
- [23] P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, K.D. Litasov, T.S. Sokolova. Sci. Rep. **7**, 41863, 1 (2017).
- [24] Z.S. Basinski, W. Hume-Rothery, A.L. Sutton. Proc. Royal Soc. London. A **229**, 1179, 459 (1955).
- [25] M. Acet, H. Zahres, E.F. Wassermann, W. Pepperhoff. Phys. Rev. B **49**, 9, 6012 (1994).
- [26] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. J. Appl. Phys. **54**, 3, 1346 (1983).
- [27] B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. Transact. JWRI. Spec. Issue (Jpn) **30**, 287 (2001).
- [28] E.J. Song, H. Bhadeshia, D.W. Suh. Corrosion Sci. **77**, 379 (2013).
- [29] H. Chamati, N.I. Papanicolaou, Y. Mishin, D.A. Papaconstantopoulos. Surf. Sci. **600**, 9, 1793 (2006).
- [30] D.J. Dever, J. Appl. Phys. **43**, 8, 3293 (1972).

- [31] В.Е. Зиновьев, Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. Metallurgia, М. (1989), 384 с.
- [32] D. Antonangeli, G. Morard, N.C. Schmerr, T. Komabayashi, M. Krisch, G. Fiquet, Y. Fei. Proc. Nat. Academy Sci. **112**, 13, 3916 (2015).
- [33] Y. Nishihara, Y. Nakajima, A. Akashi, N. Tsujino, E. Takahashi, K.I. Funakoshi, Y. Higo. Am. Mineral. **97**, 8-9, 1417 (2012).
- [34] М.Н. Магомедов. Рос. нанотехнологии **10**, 1-2, 76 (2015). [M.N. Magomedov. Nanotechnolog. Rus. **10**, 1-2, 89 (2015).]
- [35] М.Н. Магомедов. ЖТФ **90**, 10, 1731 (2020). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **65**, 10, 1659 (2020).]
- [36] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1976). 391 с.

Редактор К.В. Емцев