06

Изменение параметров образования вакансий и самодиффузии в различных полиморфных модификациях железа

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2022 г.
В окончательной редакции 29 ноября 2022 г.
Принята к публикации 29 ноября 2022 г.

Аналитическим методом, основанным на парном четырехпараметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннард-Джонса, проведен расчет активационных параметров для различных структур железа. В рамках единого метода рассчитаны все параметры активационных процессов: энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и объем как для процесса образования электронейтральных вакансий, так и для процесса самодиффузии атомов. Рассчитаны изобарные температурные зависимости указанных активационных параметров для объемно центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) структур железа от $T = 10$ до 1810 K вдоль двух изобар: $P = 0$ и 10 GPa. Показано, что при температуре $\alpha-\gamma$-перехода (1184 K) активационные параметры уменьшаются при изобарном переходе из ОЦК в ГЦК структуру. При температуре $\gamma-\delta$-перехода (1667 K) активационные параметры возрастают при переходе из ГЦК в ОЦК структуру. С ростом давления величина скачков для энергии Гиббса и энтальпии активационного процесса увеличивается, а для энтропии и объема активационного процесса уменьшается. Показано, что при низких температурах из-за квантовых закономерностей активационные параметры сильно зависят от температуры, причем энтропия активационного процесса в этой области отрицательная. В области высоких температур получено хорошее согласие с известными из литературы экспериментальными оценками активационных параметров для различных структур железа.

Ключевые слова: вакансия, самодиффузия, межатомный потенциал, железо, структура, фазовый переход.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54496.190-22

Введение

По распространенности металлов в земной коре железо (Fe) занимает второе место после алюминия, поэтому железо изучают давно, однако некоторые его свойства изучены сравнительно мало. Трудности изучения обусловлены тем, что железо при различных температурах (T) и давлениях (P) может иметь различную кристаллическую структуру. Известно, что при низких давлениях ($P = 1$ atm) твердое железо может существовать в трех кристаллических модификациях [1,2]:

1. При низких температурах: $T \leq T_{\alpha-\gamma} = 1184 \pm 1$ K, стабильна фаза α-Fe с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$, где k_n — первое координационное число, k_p — коэффициент упаковки структуры. В α-фазе при температуре Кюри $T_C = 1043$ K в железе происходит фазовый переход второго рода из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

2. В области температур: $T_{\alpha-\gamma} \leq T \leq T_{\gamma-\delta} = 1667 \pm 1$ K, стабильна фаза γ-Fe с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой: $k_n = 12$, $k_p = 0.7405$.

3. При высоких температурах: $T_{\gamma-\delta} \leq T \leq T_m = 1811 \pm 3$ K, стабильна фаза δ-Fe с ОЦК структурой. Здесь T_m — температура плавления.

Активационные параметры (т. е. параметры образования электронейтральных вакансий и самодифузии атомов) в различных полиморфных модификациях железа изучают давно, но на сегодняшний день надежные экспериментальные данные получены только для энтальпии (h_i) и объема (v_i) активационного процесса [3–11]. Методов измерения либо расчета энтропии (s_i) и связанной с ней энергии Гиббса ($g_i = h_i - Ts_i$) активационного процесса пока нет [7–11]. Здесь индекс $i = v$ или d для образования электронейтральных вакансий или для самодиффузии атомов соответственно. Методы компьютерного моделирования позволили оценить значения h_i и v_i при $T = 0$ K, при этом данные эти очень противоречивы [3–5,7,9]. В работах [8,10] были предложены методы учета температурной зависимости активационных параметров, но методы эти приближенные, поскольку они не учитывают уравнения состояния, теплового расширения и сжимаемости кристалла.

В связи с этим в настоящей работе аналитическим методом рассчитаны термические и барические зависимости всех активационных параметров в различных полиморфных модификациях железа. Впервые в рамках единого метода рассчитаны изобарные температурные зависимости функций g_i, h_i, s_i, и v_i, начиная от $T = 10$ K и до температуры плавления железа. При этом все рас-

четы были выполнены вдоль двух изобар: при „нулевом“ давлении ($P \approx 10^{-4}$ GPa ≈ 1 atm), где были получены экспериментальные оценки активационных параметров, и при $P = 10$ GPa.

1. Метод расчета активационных параметров

Представим монокристалл однокомпонентного вещества из N атомов в виде структуры из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны и однородно распределены по объему кристалла V. При этом будем полагать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: локализованном и делокализованном. В локализованном состоянии атом находится в ячейке, образованной ближайшими соседями, и имеет только колебательные степени свободы. В делокализованном состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы.

Будем считать, что атом может покинуть ячейку, если амплитуда его колебания в ячейке превысит величину $c_o/2$, где $c_o = [6k_pV/(\pi N)]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при $N_v = 0$) виртуальной решетке (на это указывает индекс „o“). Здесь k_p — коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ сферических ячеек. Тогда для вероятности образования вакансии было получено выражение [12]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = 1 - \mathrm{erf}\left[\left(\frac{E_v}{k_\mathrm{B}T}\right)^{1/2}\right], \tag{1}$$

где k_B — постоянная Больцмана, интеграл вероятностей имеет вид

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int\limits_0^x \exp(-t^2)dt. \tag{2}$$

В формуле (1) функция E_v — это энергия создания вакантной ячейки в безвакансионной решетке, которая имеет вид [12]:

$$E_v = \frac{m}{k_n^o}\left(\frac{3c_o k_\mathrm{B}\Theta_o}{8\hbar}\right)^2 f_y\left(\frac{3\Theta_o}{4T}\right). \tag{3}$$

Здесь $\hbar$ — постоянная Планка, m — масса атома, k_n^o — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных) ближайших к данному атому, Θ_o — температура Дэбая в безвакансионной решетке (поэтому индекс „o“). Функция $f_y(y_w)$ появляется в (3) из-за учета квантовых эффектов и имеет вид

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w}\frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]},\ y_w = \frac{3\Theta_o}{4T}. \tag{4}$$

Вероятность делокализации атома определим, как относительную долю возбужденных атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения E_d — энергии делокализации атома в объеме кристалла:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int\limits_{E_d/(k_\mathrm{B}T)}^{\infty} t^{1/2}\exp(-t)dt$$
$$= 2\left(\frac{E_d}{\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{E_d}{k_\mathrm{B}T}\right) + 1 - \mathrm{erf}\left[\left(\frac{E_d}{k_\mathrm{B}T}\right)^{1/2}\right]. \tag{5}$$

Энергия делокализации атома связана с энергией создания вакантной ячейки следующим соотношением:

$$E_d = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right)m\left(\frac{3c_o k_\mathrm{B}\Theta_o}{4\hbar k_p^{1/3}}\right)^2 f_y(y_w) = C_{ld}E_v, \tag{6}$$

где введен структурный параметр:

$$C_{ld} = \frac{3k_n^o}{2\pi^2 k_p^{2/3}} > 1.$$

В [12] были получены выражения для энергии Гиббса (g_i), энтальпии (h_i), энтропии (s_i) и объема (v_i) как для процесса образования электронейтральной вакансии ($i = v$), так и для процесса самодиффузии атома ($i = d$) по объему кристалла. При условии $E_v \gg k_\mathrm{B}T$ (которое для металлов выполняется вплоть до температуры плавления) данные формулы имеют следующий вид:

для процесса образования вакансии

$$g_v = -k_\mathrm{B}T\ln(\phi_v) = E_v\left[1 + \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2E_v}\right)\ln\left(\frac{\pi E_v}{k_\mathrm{B}T}\right)\right],$$

$$h_v = E_v\left\{1 - t_y(y_w) + \alpha_p T\left[\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]\right\},$$

$$\frac{s_v}{k_\mathrm{B}} = \frac{h_v - g_v}{k_\mathrm{B}T} = \frac{E_v}{k_\mathrm{B}T}\left\{\alpha_p T\left[\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]\right.$$
$$\left. - t_y(y_w) - \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2E_v}\right)\ln\left(\frac{\pi E_v}{k_\mathrm{B}T}\right)\right\},$$

$$\frac{v_v}{v_0} = \frac{E_v}{B_T v_0}\left[\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]; \tag{7}$$

для процесса самодиффузии

$$g_d = -k_\mathrm{B}T\ln(x_d) = E_d\left[1 - \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2E_d}\right)\ln\left(\frac{4E_d}{\pi k_\mathrm{B}T}\right)\right],$$

$$h_d = E_d\left\{1 - t_y(y_w) + \alpha_p T\left[\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]\right\},$$

$$\frac{s_d}{k_\mathrm{B}} = \frac{h_d - g_d}{k_\mathrm{B}T} = \frac{E_d}{k_\mathrm{B}T}\left\{\alpha_p T\left[\alpha_p T\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]\right.$$
$$\left. - t_y(y_w) + \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2E_d}\right)\ln\left(\frac{4E_d}{\pi k_\mathrm{B}T}\right)\right\},$$

$$\frac{v_d}{v_0} = \frac{E_d}{B_T v_0}\left[\big(2 - t_y(y_w)\big)\gamma_o - \frac{2}{3}\right]. \tag{8}$$

Здесь $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ — изобарический коэффициент теплового расширения, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль упругости, $\gamma_o = -[\partial \ln(\Theta_o)/\partial \ln(V)]_T$ — первый параметр Грюнайзена для безвакансионного кристалла, v_0 — объем, приходящийся на атом при $P = 0$ и $T = 0$ K,

$$t_y(y_w) = -\frac{\partial \ln(f_y)}{\partial \ln(y_w)} = 1 - \frac{2y_w \exp(y_w)}{[\exp(2y_w) - 1]}. \quad (9)$$

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырехпараметрического потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right], \quad (10)$$

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

Тогда, как было показано в [13], в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ температуру Дебая можно определить в виде

$$\Theta_o(k_n^o, c_o) = A_w(k_n^o, c_o)\xi\left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n^o, c_o)\xi^2}\right)^{1/2}\right], \quad (11)$$

где функция $A_w(k_n^o, c_o)$ возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле:

$$A_w(k_n^o, c_o) = K_R\,\frac{5k_n^o\,ab(b+1)}{144(b-a)}\left(\frac{r_o}{c_o}\right)^{b+2}, \quad (12)$$

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

Исходя из потенциала (10), в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ для уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить следующие выражения [14]:

$$P = \left[\frac{k_n^o}{6}\,D\,U'(R) + \frac{9}{4}\,k_B\Theta_o\gamma_o\,E_w(y_w)\right]\frac{1}{v}, \quad (13)$$

$$B_T = -v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = P + \left[\frac{k_n^o}{18}\,D\,U''(R) + \frac{9}{4}\,k_B\Theta_o \times \gamma_o(\gamma_o - q_o)E_w(y_w) - 3k_B\gamma_o^2 T F_E(y_w)\right]\frac{1}{v}. \quad (14)$$

Здесь $v = V/N$, $R = (v_0/v)^{1/3}$ — относительная линейная плотность кристалла,

$$E_w(y_w) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y_w) - 1]},$$

$$F_E(y_w) = \frac{y_w^2 \exp(y_w)}{[\exp(y_w) - 1]^2},$$

$$v_0 = \frac{\pi r_o^2}{6k_p}, \quad U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

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

$$U''(R) = R\left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}. \quad (15)$$

Из формулы (11) легко найти выражения для первого (γ_o) и второго (q_o) параметров Грюнайзена для безвакансионного кристалла, которые имеют вид

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

$$q_o = \left(\frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma_o\,\frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}. \quad (16)$$

Здесь введена функция $X_w = A_w\xi/\Theta_o$, которая определяет роль квантовых эффектов при расчете параметров Грюнайзена.

Поскольку, согласно (11), температура Дэбая не зависит от температуры при изохорическом нагреве кристалла, изохорную теплоемкость и изобарный коэффициент теплового объемного расширения для безвакансионного кристалла можно определить в виде [15]:

$$C_v = 3Nk_B\,F_E\left(\frac{3\Theta_o}{4T}\right),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \gamma\,\frac{C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T[\pi r_o^3/(6k_p)]}\left(\frac{v_0}{v}\right). \quad (17)$$

Как было показано в [12], метод (1)–(17) позволяет, исходя из параметров потенциала (10), рассчитать как температурную зависимость вдоль изобары, так и бариcкую зависимость вдоль изотермы для всех параметров активационных процессов, указанных в формулах (7) и (8). Этот метод расчета применим при любых давлениях и температурах, соответствующих твердой фазе однокомпонентного вещества.

2. Результаты расчетов

Применим формализм из (1)–(17) для расчета активационных параметров железа (m(Fe) = 55.847 a.m.u.) с различной кристаллической структурой. Изменение термодинамических свойств железа при атмосферном давлении и температуре α–γ-перехода было изучено нами в [16]. Для изучения свойств ОЦК-Fe и ГЦК-Fe в статье [16] были использованы параметры межатомного потенциала Ми–Леннард-Джонса (10), которые представлены в табл. 1. В правых столбцах таблицы приведены рассчитанные при $P = 0$ и $T = 300$ K значения молярного объема, температуры Дэбая, коэффициента теплового расширения и модуля упругости. Экспериментальные оценки этих параметров для ОЦК-Fe при $P = 0$ и $T = 300$ K равны:

$$\Theta = 420 - 467\,\text{K}\ [15],\ \alpha_p = (33-38)\cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1}\ [17, 18],$$

$$B_T = 156 - 171\,\text{GPa}\ [18, 19].$$

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала (10) для ОЦК и ГЦК структур железа из [16]

Фаза	r_o, 10^{-10} m	D/k_B, K	b	a	v_0, cm^3/mol	$v(0,300\,K)$, cm^3/mol	$\Theta_o(0,300\,K)$, K	$\alpha_p(0,300\,K)$, $10^{-6}K^{-1}$	$B_T(0,300\,K)$, GPa
α-bcc-Fe	2.4775	12561.530	8.37	3.09	7.0494	7.1339	415.174	34.117	161.291
γ-fcc-Fe	2.5404	8374.353	–	–	6.9812	7.0645	404.983	34.264	162.892

Примечание. После параметров потенциала (10) в других столбцах приведены рассчитанные значения молярного объема, температуры Дебая, коэффициента теплового расширения и модуля упругости при $P = 0$ и $T = 300$ K.

Из сравнения видно, что наши данные достаточно хорошо согласуются с этими оценками. Подробное изучение скачков свойств железа при $\alpha-\gamma$-переходе и сравнение с данными других авторов было сделано нами в [16].

Поскольку температура Кюри $T_C(P = 0) = 1043$ K всего на 141 K ниже, чем температура $\alpha-\gamma$-перехода $T_{\alpha-\gamma}(P = 0) = 1184 \pm 1$ K, это соседство затрудняет измерение различных термодинамических свойств при температуре $\alpha-\gamma$-перехода, что и отмечалось в работах [17,20,21]. При $\alpha-\gamma$-переходе происходит очень малое изменение объема и связанных с ним других свойств:

$$\Delta v_{\alpha-\gamma} = v(\gamma) - v(\alpha) = -0.074\,\text{cm}^3/\text{mol}\ [22];$$

$$[v(\gamma) - v(\alpha)]/v(\alpha) = -0.0096 \approx -1\%\ [21].$$

Поэтому эти скачки свойств при $\alpha-\gamma$-переходе очень трудно измерить. Дело усугубляется как близостью температуры Кюри, так и тем, что погрешность измерения некоторых свойств много больше величины скачка этих свойств при $\alpha-\gamma$-переходе. Например, в [20, Fig. 5] показано, что изменение модуля упругости (B_T) при $\alpha-\gamma$-переходе меньше, чем величина погрешности измерения величины B_T.

При температуре $\gamma-\delta$-перехода $T_{\gamma-\delta}(P = 0) = 1667 \pm 1$ K изменение объема тоже очень малое: $\Delta v_{\gamma-\delta} = v(\gamma) - v(\gamma) = 0.031\,\text{cm}^3/\text{mol}$ [22]. Это почти на порядок меньше скачка объема при температуре плавления железа. Поэтому изменение различных свойств при фазовом $\gamma-\delta$-переходе также очень трудно измерить. В связи с этим имеющиеся в литературе экспериментальные данные активационных параметров в различных фазах железа очень приближенные даже для энтальпии самодиффузии. В табл. 2 представлены известные из литературы теоретические (в скобках) и экспериментальные оценки активационных параметров в различных фазах твердого железа, которые приведены в указанных статьях. В первом столбце также указан интервал температур, в котором были проведены измерения энтальпии самодиффузии h_d из обзора [6]. Таким образом, в связи с трудностями измерения активационных параметров, вопрос об изменении активационных параметров при фазовых переходах в железе на сегодняшний день не имеет ясного ответа даже для такого сравнительно легко

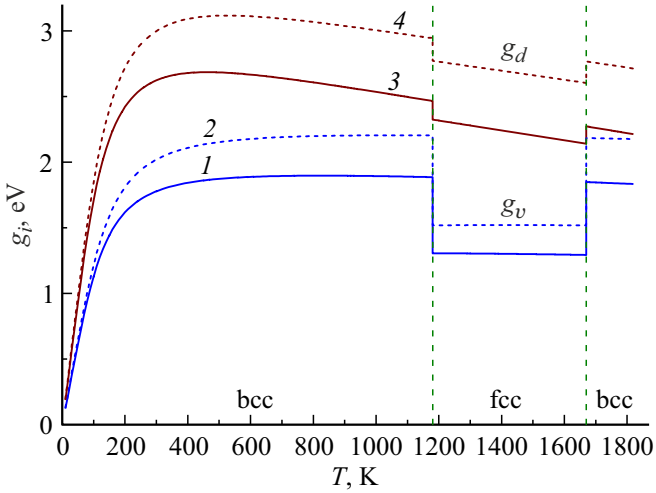

Рис. 1. Изобарные температурные зависимости энергии Гиббса для образования вакансии (кривые *1* и *2*) и для самодиффузии атома (кривые *3* и *4*) в железе. Сплошные линии *1* и *3* — изобары $P = 0$, штриховые линии *2* и *4* — изобары $P = 10$ GPa.

измеримого активационного параметра, как энтальпия самодиффузии.

Используя формализм (1)–(17) и параметры межатомного потенциала (10) из табл. 1, мы рассчитали активационные параметры для ОЦК и для ГЦК структур железа. При этом для α-Fe и δ-Fe были использованы параметры потенциала (10), полученные для α-Fe. Как было показано в [6,10], при температуре Кюри коэффициент самодиффузии и энтальпия самодиффузии в пределах точности их измерения изменяются почти непрерывно, т.е. без скачка. Поэтому расчет свойств α-Fe в ферромагнитном и в парамагнитном состоянии был проведен на основе единого межатомного потенциала из табл. 1.

На рис. 1–4 представлены изобарные температурные зависимости параметров как для образования вакансии (две нижние кривые *1* и *2*), так и для самодиффузии атома (две верхние кривые *3* и *4*) в железе. Сплошными линиями *1* и *3* показаны изобары $P = 0$, штриховые линии *2* и *4* — это изобары $P = 10$ GPa. Вертикальными линиями показаны границы различных структур железа при $P = 0$. В табл. 3–6 представлены значения активационных параметров для ОЦК и ГЦК структур железа при

Таблица 2. Теоретические (в скобках) и экспериментальные оценки активационных параметров в различных фазах твердого железа

Фаза, область измерения	h_d, eV		h_v, eV		v_d/v_0		v_v/v_0	
α-bcc-Fe Ферромагнетик $T = 754-1043$ K	(2.788) 2.6–3.1	[6]	(1.30)	[3]			(0.50) 0.95	[3]
	(2.92) 2.63–3.10	[10]	(2.20)	[10]				
	2.634	[24]	1.81 ± 0.1	[25]				
α-bcc-Fe Парамагнетик $T = 1052-1148$ K	(2..05–2.47) 2.35–3.0	[4]	(1.37–1.70) 1.6–1.8	[4]	(6.27–0.899)	[4]	(0.703–0.939) 0.95	[4]
	(2.446) 2.48–2.68	[6]	(2.16–2.64)	[7]			(0.63)	[3]
	(3.052) 2.36–3.01	[9]	(2.370) 1.59–2.0	[9]	(0.723)	[9]	(0.744) 0.95	[9]
	(2.46) 2.48–2.92	[10]	(1.99)	[10]				
	2.5–2.7	[24]	(1.98) 1.6 ± 0.2	[23]				
	2.88	[25]	1.74 ± 0.1	[25]				
γ-fcc-Fe $T = 1443-1634$ K	(3.93) 2.94	[6]	(2.65)	[3]			(0.70)	[3]
	2.942 ± 0.063	[24,26]					(0.74) 0.77	[26]
δ-bcc-Fe $T = 1443-1634$ K	(2.083) 2.33–2.53	[6]						
	2.5–2.7	[24]						

Примечание. В первом столбце указан интервал температур, в котором были проведены измерения энтальпии самодиффузии из [6].

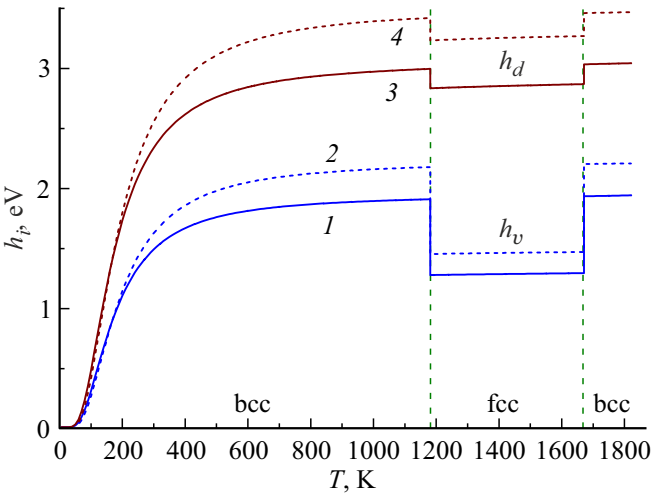

Рис. 2. Температурные зависимости энтальпии образования вакансии (кривые *1* и *2*) и самодиффузии (кривые *3* и *4*) в железе. Линии *1* и *3* для $P = 0$, *2* и *4* — для $P = 10$ GPa.

определенных температурах: 300, $T_{\alpha-\gamma}(P = 0) = 1184$, $T_{\gamma-\delta}(P = 0) = 1667$, $T_m(P = 0) = 1810$ K. Для каждой фазы в первой строке представлены данные, полученные при $P = 0$, а во второй — при $P = 10$ GPa. Заметим, что на рис. 4 и в табл. 3–6 для нормирующего объема v_0 в разных структурах Fe были использованы различные значения из табл. 1.

Из рис. 2 и 4 и из табл. 3–6 видно, что наши результаты для h_i и v_i/v_0 в области высоких температур ($T \gg \Theta_o$) хорошо согласуются с экспериментальными оценками данных функций, представленных в табл. 2. Экспериментальных либо теоретических оценок функций s_i и $g_i = h_i - Ts_i$ для различных фаз железа в литературе нам найти не удалось.

Из рис. 1–4 видно, что при низких температурах из-за квантовых закономерностей активационные параметры сильно зависят от температуры, причем энтропия активационного процесса в этой области — отрицательная: $s_i(T < \Theta_o) < 0$. При $T = 0$ K параметры активационного процесса достигают своих минимумов:

$$g_i(0) = 0, \quad h_i(0) = 0, \quad v_i(0) = 0, \quad s_i(0) < 0.$$

Таблица 3. Активационные параметры для ОЦК и ГЦК структур железа, рассчитанные при $T = 300$ K и двух значениях давления — 0 и 10 GPa

Фаза	P, GPa	$-\lg(x_d)$	$-\lg(\phi_v)$	g_d, eV	g_v, eV	h_d, eV	h_v, eV	s_d/k_B	s_v/k_B	v_d/v_0	v_v/v_0	v_d, cm^3/mol	v_v, cm^3/mol
α-bcc-Fe	0	44.09	29.87	2.623	1.778	2.327	1.480	−11.443	−11.508	0.5699	0.3625	4.0173	2.5555
	10	50.38	33.93	2.999	2.020	2.550	1.622	−7.352	−15.373	0.4718	0.3001	3.3257	2.1156
γ-fcc-Fe	0	41.78	20.30	2.487	1.208	2.227	0.999	−10.059	−8.077	0.5434	0.2439	3.7934	1.7024
	10	47.74	23.01	2.842	1.370	2.443	1.096	−15.410	−10.572	0.4513	0.2025	3.15029	1.4138

Таблица 4. Активационные параметры для ОЦК-Fe и ГЦК-Fe, рассчитанные при $T_{\alpha-\gamma}(P = 0) = 1184$ K и двух значениях давления — 0 и 10 GPa

Фаза	P, GPa	$-\lg(x_d)$	$-\lg(\phi_v)$	g_d, eV	g_v, eV	h_d, eV	h_v, eV	s_d/k_B	s_v/k_B	v_d/v_0	v_v/v_0	v_d, cm^3/mol	v_v, cm^3/mol
α-bcc-Fe	0	10.49	8.02	2.464	1.885	2.983	1.898	5.089	0.124	0.7347	0.4674	5.1794	3.2947
	10	12.52	9.38	2.942	2.203	3.414	2.172	4.628	−0.303	0.6106	0.3884	4.3043	2.7381
γ-fcc-Fe	0	9.89	5.56	2.323	1.306	2.822	1.266	4.893	−0.387	0.6949	0.3119	4.8515	2.1773
	10	11.79	6.46	2.770	1.519	3.226	1.448	4.471	−0.693	0.5784	0.2596	4.0380	1.8122

Таблица 5. Активационные параметры для ГЦК-Fe и ОЦК-Fe, рассчитанные при $T_{\gamma-\delta}(P = 0) = 1667$ K и двух значениях давления — 0 и 10 GPa

Фаза	P, GPa	$-\lg(x_d)$	$-\lg(\phi_v)$	g_d, eV	g_v, eV	h_d, eV	h_v, eV	s_d/k_B	s_v/k_B	v_d/v_0	v_v/v_0	v_d, cm^3/mol	v_v, cm^3/mol
γ-fcc-Fe	0	6.47	3.91	2.141	1.293	2.856	1.283	4.978	−0.071	0.7337	0.3295	5.1219	2.3003
	10	7.87	4.59	2.604	1.519	3.262	1.464	4.581	−0.380	0.5994	0.2690	4.1845	1.8780
δ-bcc-Fe	0	6.87	5.59	2.274	1.848	3.021	1.922	5.201	0.514	0.7759	0.4937	5.4699	3.4806
	10	8.37	6.60	2.769	2.184	3.454	2.197	4.770	0.090	0.6329	0.4026	4.4615	2.8381

Таблица 6. Активационные параметры для ГЦК-Fe и ОЦК-Fe, рассчитанные при $T = 1810$ K и двух значениях давления — 0 и 10 GPa

Фаза	P, GPa	$-\lg(x_d)$	$-\lg(\phi_v)$	g_d, eV	g_v, eV	h_d, eV	h_v, eV	s_d/k_B	s_v/k_B	v_d/v_0	v_v/v_0	v_d, cm^3/mol	v_v, cm^3/mol
γ-fcc-Fe	0	5.80	3.58	2.082	1.287	2.865	1.289	5.014	0.015	0.7458	0.3356	5.2066	2.3428
	10	7.12	4.22	2.555	1.517	3.269	1.467	4.577	−0.315	0.6053	0.2717	4.2258	1.8969
δ-bcc-Fe	0	6.17	5.11	2.217	1.835	3.030	1.930	5.209	0.610	0.7888	0.5024	5.5606	3.5417
	10	7.57	6.06	2.717	2.176	3.461	2.202	4.771	0.166	0.6392	0.4066	4.5058	2.8665

Причины такого поведения данных функций были подробно обсуждены нами в [12]. Отметим, что отрицательное значение энтропии активационного процесса было обнаружено при низких температурах как в экспериментальных [27,28], так и в теоретических [29–31] работах.

Из рис. 1–4 и табл. 4 видно, что при температуре $\alpha-\gamma$-перехода (1184 K) активационные параметры уменьшаются при изобарном переходе из ОЦК в ГЦК структуру. При этом если параметры самодиффузии уменьшаются на 4–6%, то вакансионные параметры уменьшаются на 31–34%. С ростом давления скачок функций g_i и h_i увеличивается, а скачок функций s_i и v_i — уменьшается. Заметим, что рост величины h_v и уменьшение величины v_v с ростом давления были изучены экспериментально для ГЦК Au, Al, Pt в [32] и теоретически для ОЦК Ta в [33].

Отметим, что точность экспериментального определения указанных функций не позволяет сегодня измерить такие скачки активационных параметров. Что касается

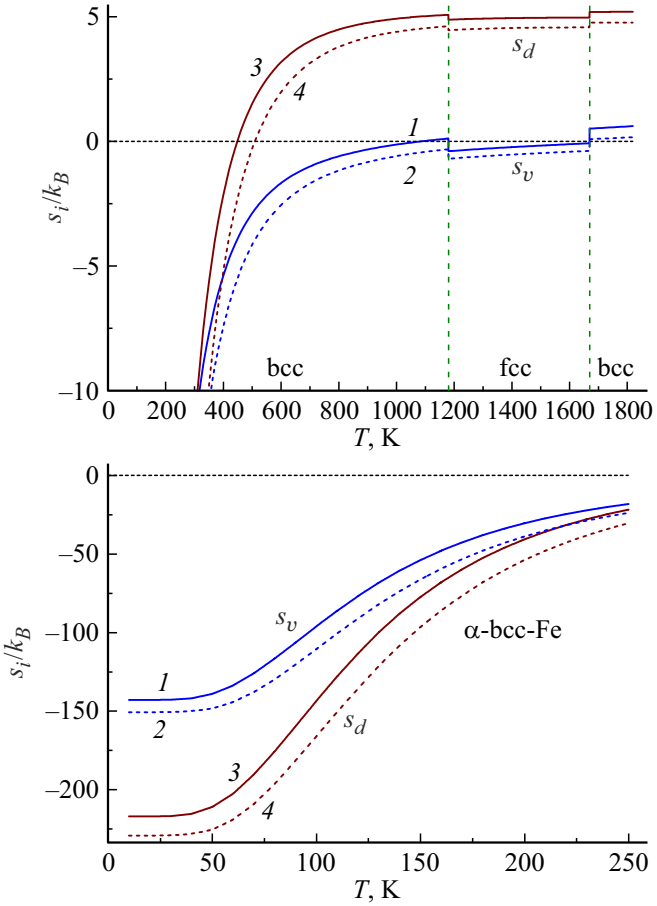

Рис. 3. Температурные зависимости энтропии образования вакансии (кривые *1* и *2*) и самодиффузии (кривые *3* и *4*) в железе. Сплошные линии *1* и *3* — изобары $P = 0$, штриховые линии *2* и *4* — изобары $P = 10$ GPa. На нижнем графике показаны данные зависимости в области низких температур для ОЦК-Fe.

теоретических расчетов, то в статье [6] на основе термодинамической cBΩ модели были рассчитаны коэффициенты самодиффузии в различных полиморфных фазах железа, и было получено возрастание энтальпии самодиффузии при $\alpha-\gamma$-переходе от 2.446 до 3.93 eV (табл. 2). Однако это значительно больше экспериментального значения: $h_d(\gamma\text{-Fe}) = 2.94$ eV. В статье [6] тем же cBΩ методом было получено уменьшение объема самодиффузии от $(5.22-5.26)\,\text{cm}^3/\text{mol}$ для α-Fe до $(4.17-4.97)\,\text{cm}^3/\text{mol}$ для γ-Fe. Этот результат хорошо согласуется с нашими расчетами из табл. 4.

Из рис. 1–4 и табл. 5 видно, что при температуре $\gamma-\delta$-перехода (1667 K) активационные параметры возрастают при изобарном переходе из ГЦК в ОЦК структуру. Параметры самодиффузии возрастают на 4–6%, а вакансионные параметры возрастают на 40–70%. С ростом давления скачок функций g_i и h_i увеличивается, а скачок функций s_i и v_i уменьшается. И при $\gamma-\delta$-переходе точность экспериментального определения указанных функций не очень высока. Известны две экспериментальные работы по измерению коэффициента самодиффузии в δ-Fe. В [34] в области $T = 1663-1783$ K было получено: $h_d = 57 \pm 3$ kcal/mol $= 2.473 \pm 0.13$ eV. В [35] для самодиффузии в парамагнитной фазе α-Fe (для $T = 956-1157$ K) и в δ-Fe (для $T = 1701-1765$ K) было получено одинаковое значение энтальпии самодиффузии $h_d = 57.5 \pm 1.04$ kcal/mol $= 2.495 \pm 0.045$ eV. При этом сам коэффициент самодиффузии в [35] был измерен с точностью 22%. Что касается теоретических расчетов, то в статье [6] на основе термодинамической cBΩ модели было получено уменьшение энтальпии самодиффузии при $\gamma-\delta$-переходе в железе от 3.93 до 2.083 eV (табл. 2). Однако эти расчетные значения заметно отличаются от экспериментальных оценок для h_d. В статье [6] было также получено увеличение объема самодиффузии от $(4.17-4.97)\,\text{cm}^3/\text{mol}$ для γ-Fe до $(4.99-5.08)\,\text{cm}^3/\text{mol}$ для δ-Fe. Этот результат хорошо согласуется с нашими расчетами из табл. 5. Экспериментальных либо теоретических данных по вакансионным параметрам для δ-Fe нам найти не удалось.

На рис. 5 показаны зависимости энтропии образования вакансии (кривые *1* и *2*) и самодиффузии (кривые *3* и *4*) от десятичного логарифма концентрации вакансий и делокализованных атомов в железе. Из рис. 5 видно, что при уменьшении концентрации дефектов соответствующая им энтропия становится отрицательной, т. е. в этой области данные дефекты упорядочивают кристалл. Только начиная с определенной концентрации (X_{si}) энтропия образования дефектов переходит в положительную область, где дефекты разупорядочивают кристалл. Причины такого поведения функции s_i были нами подробно обсуждены в [36,37]. Из рис. 5 видно, что диффундирующие атомы начинают разупорядочивать кристалл при меньших концентрациях, чем вакансии. Таким образом, выполняется следующее соотношение:

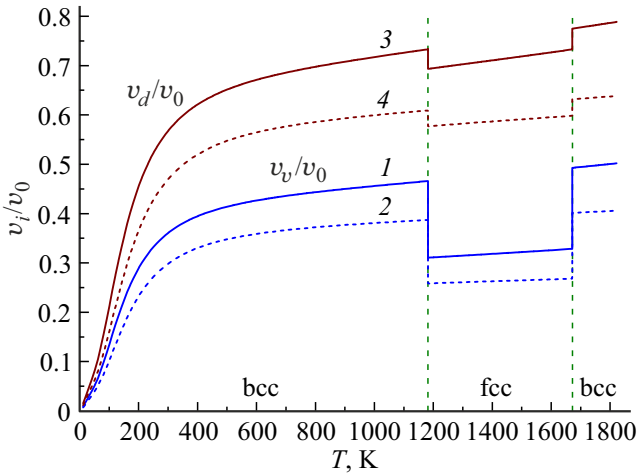

Рис. 4. Температурные зависимости нормированного объема образования вакансии (линии *1* и *2*) и самодиффузии (линии *3* и *4*). Линии *1* и *3* — для $P = 0$, линии *2* и *4* — для $P = 10$ GPa.

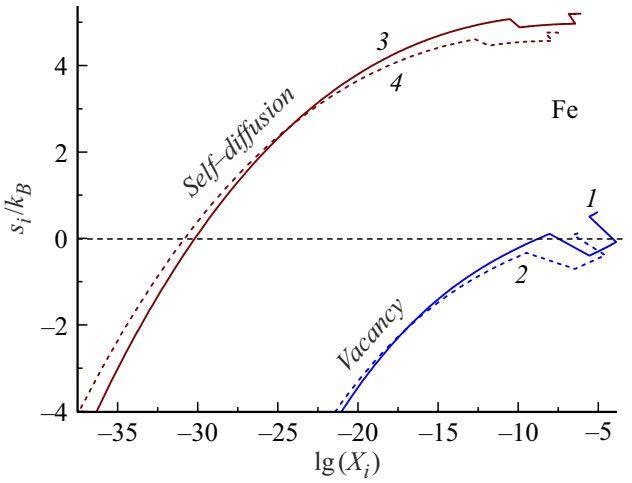

Рис. 5. Изобарные зависимости энтропии образования вакансии (кривые *1* и *2*) и самодиффузии (кривые *3* и *4*) от логарифма концентрации вакансий и делокализованных атомов в железе. Линии *1* и *3* для $P = 0$, *2* и *4* — для $P = 10$ GPa.

$X_{sd} < X_{sv}$, причем с ростом давления величина X_{sd} уменьшается, а величина X_{sv} возрастает.

Как видно из рис. 3 и 5, при $\alpha-\gamma$-переходе энтропия дефектов резко уменьшается, причем энтропия образования вакансий в γ-Fe отрицательна, т.е. здесь вакансии упорядочивают кристалл. При $\gamma-\delta$-переходе энтропия образования дефектов возрастает, и в δ-Fe вакансии, как и делокализованные атомы, разупорядочивают кристалл.

Как видно из рис. 5, энтропия образования дефекта в железе становится отрицательной при очень малой концентрации дефектов: $X_{si} < 10^{-8}$ (для вакансий) — 10^{-30} (для диффундирующих атомов). Но для таких кристаллов, как, например, ^{3}He, ^{4}He, H_2, D_2, Ne, Li, смена знака энтропии образования вакансии происходит при более заметной концентрации дефектов [36]. Именно поэтому отрицательное значение энтропии образования вакансии было экспериментально обнаружено в кристаллах гелия в [27,28].

Заключение

1. Аналитическим методом, основанным на парном четырехпараметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннард-Джонса, рассчитана изобарная температурная зависимость активационных параметров для ОЦК и ГЦК структур железа от $T = 10$ до 1810 K вдоль двух изобар — $P = 0$ и 10 GPa.

2. Впервые в рамках единого метода рассчитаны все параметры активационных процессов: энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и объем как для процесса образования вакансии, так и для процесса самодиффузии. Показано что при низких температурах ($T < \Theta$) зависимость активационных параметров от температуры очень существенна, что обусловлено квантовыми эффектами. При высоких температурах зависимость активационных параметров от температуры ослабляется и имеет почти линейный характер. В области высоких температур получено хорошее согласие с известными из литературы экспериментальными оценками активационных параметров для различных структур железа.

3. Показано, что при температуре $\alpha-\gamma$-перехода активационные параметры уменьшаются при изобарном переходе из ОЦК в ГЦК структуру. При температуре $\gamma-\delta$-перехода активационные параметры возрастают при изобарном переходе из ГЦК в ОЦК структуру. С ростом давления величина скачков для энергии Гиббса и энтальпии активационного процесса увеличивается, а для энтропии и объема активационного процесса уменьшается.

4. При малой концентрации дефектов (т.е. при низких температурах) энтропия образования дефектов становится отрицательной, т.е. здесь они упорядочивают кристалл. Только начиная с определенной концентрации (X_{si}) энтропия образования дефектов переходит в положительную область, где дефекты разупорядочивают кристалл. При этом диффундирующие атомы начинают разупорядочивать кристалл при меньших концентрациях, чем вакансии, т.е. $X_{sd} < X_{sv}$, причем с ростом давления величина X_{sd} уменьшается, а величина X_{sv} возрастает.

Благодарности

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

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, K.D. Litasov, T.S. Sokolova. Scientific Reports, **7** (1), 1 (2017). DOI: 10.1038/srep41863

[2] S.J. Turneaure, S.M. Sharma, Y.M. Gupta. Phys. Rev. Lett., **125** (21), 215702 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.215702

[3] P.A. Korzhavyi, I.A. Abrikosov, B. Johansson, A.V. Ruban, H.L. Skriver. Phys. Rev. B, **59** (18), 11693 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.11693

[4] И.В. Валикова, А.В. Назаров. Физика металлов и металловедение, **109** (3), 237 (2010). [I.V. Valikova, A.V. Nazarov. Phys. Metals Metallography, **109** (3), 220 (2010). DOI: 10.1134/S0031918X10030026]

[5] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer. Phys. Rev. B, **85** (14), 144118 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144118

[6] B.H. Zhang. AIP Advances, **4** (1), 017128 (2014). DOI: 10.1063/1.4863462

[7] B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta. Comp. Mater. Sci., **101**, 96 (2015). DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.01.018
[8] Y. Gong, B. Grabowski, A. Glensk, F. Körmann, J. Neugebauer, R.C. Reed. Phys. Rev. B, **97** (21), 214106 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.214106
[9] P.-W. Ma, S.L. Dudarev. Phys. Rev. Mater., **3** (6), 063601 (2019). DOI: 10.1103/physrevmaterials.3.063601
[10] A. Schneider, C.C. Fu, F. Soisson, C. Barreteau. Phys. Rev. Lett., **124** (21), 215901 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.215901
[11] P.A. Varotsos, N.V. Sarlis, E.S. Skordas. Crystals, **12** (5), 686 (2022). DOI: 10.3390/cryst12050686
[12] М.Н. Магомедов. ФТТ, **64** (4), 485 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52189.240
[13] М.Н. Магомедов. ЖТФ, **83** (9), 56 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys., **58** (9), 1297 (2013). DOI: 10.1134/S106378421309020X]
[14] М.Н. Магомедов. ФТТ, **64** (7), 765 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52559.319
[15] Л. Жирифалько. *Статистическая физика твердого тела* (Мир, М., 1975) [L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials* (J. Wiley and Sons Ltd., NY., 1973)]
[16] М.Н. Магомедов. ФТТ, **63** (2), 191 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50462.209 [M.N. Magomedov. Physics Solid State, **63** (2), 215 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421020165]
[17] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (Наука, М., 1974)
[18] D.R. Wilburn, W.A. Bassett. American Mineralogist, **63** (5–6), 591 (1978). https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/63/5-6/591/40926
[19] Y. Shibazaki, K. Nishida, Y. Higo, M. Igarashi, M. Tahara, T. Sakamaki, H. Terasaki, Y. Shimoyama, S. Kuwabara, Y. Takubo, E. Ohtani. American Mineralogist, **101** (5), 1150 (2016). DOI: 10.2138/am-2016-5545
[20] Z. Dong, W. Li, D. Chen, S. Schönecker, M. Long, L. Vitos. Phys. Rev. B, **95** (5), 054426 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.054426
[21] 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). DOI: 10.7868/S0370274X18090084]
[22] L.J. Swartzendruber. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **3** (2), 161 (1982). DOI: 10.1007/BF02892374
[23] U. Krause, J.P. Kuska, R. Wedell. Phys. Stat. Sol. (b), **151** (2), 479 (1989). DOI: 10.1002/pssb.2221510208
[24] К.Дж. Смитлз. *Металлы: Справочное издание* (Металлургия, М., 1980) [*Metals Reference Book,* C.I. Smithells (Butterworth and Co. (Publishers) Ltd., London, 1976)]
[25] H.E. Schaefer. Phys. Stat. Sol. (a), **102** (1), 47 (1987). DOI: 10.1002/pssa.2211020104
[26] T. Heumann, R. Imm. J. Phys. Chem. Sol., **29** (9), 1613 (1968). DOI: 10.1016/0022-3697(68)90103-0
[27] P.R. Granfors, B.A. Fraass, R.O. Simmons. J. Low Temperature Phys., **67** (5/6), 353 (1987). DOI: 10.1007/BF00710349
[28] I. Iwasa. J. Phys. Society Jpn., **56** (5), 1635 (1987). DOI: 10.1143/JPSJ.56.1635
[29] M.I. Mendelev, B.S. Bokstein. Philosophical Magazine, **90** (5), 637 (2010). DOI: 10.1080/14786430903219020
[30] C.Z. Hargather, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, Y. Du. Computational Mater. Sci., **86**, 17 (2014). DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.01.003
[31] Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. ЖЭТФ, **153** (3), 409 (2018). DOI: 10.7868/S0044451018030070. [N.P. Kobelev, V.A. Khonik. JETP, **126** (3), 340 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118030032]
[32] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro, T. Takeuchi. Jpn. J. Appl. Phys., **12** (10), 1621 (1973). DOI: 10.1143/JJAP.12.1621
[33] S. Mukherjee, R.E. Cohen, O. Gülseren. J. Phys.: Condens. Matter., **15** (6), 855 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/6/312
[34] R.J. Borg, D.Y.F. Lai, O.H. Krikorian. Acta Metallurgica, **11** (8), 867 (1963). DOI: 10.1016/0001-6160(63)90056-7
[35] D.W. James, G.M. Leak. A J. Theor. Experiment. Appl. Phys., **14** (130), 701 (1966). DOI: 10.1080/14786436608211966
[36] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ, **28** (10), 64 (2002). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. Lett., **28** (5), 430 (2002). DOI: 10.1134/1.1482758]
[37] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ, **48** (12), 28 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52675.19234