

01;05.3

Влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав бинарных сплавов

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

ГОУ ВПО Ульяновский государственный университет

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2009 г.

Рассмотрена задача о фазовом равновесии в двухкомпонентном твердом растворе, в котором могут образовываться кластеры малого размера, состоящие из атомов обоих сортов. Получены аналитические выражения для расчета фазового состава бинарных сплавов, содержащих кластеры. Установлены особенности поведения фазового состава в зависимости от размера кластеров, а также критерии гомогенного и гетерогенного зарождения новой фазы.

PACS: 82.60.Qr

В связи с развитием нанотехнологий все более актуальным становится изучение влияния поверхностных явлений на различные процессы, протекающие при участии кластеров. При этом одной из основных задач теории фазовых равновесий является определение фазового состава сплавов в зависимости от размера кластеров и температуры.

В классической литературе хорошо изучен вопрос о влиянии поверхностного натяжения на растворимость атомов примеси над искривленной поверхностью кластеров [1–3]. При уменьшении их размера растворимость примесей над искривленной поверхностью возрастает в соответствии с формулой Гиббса–Томсона

$$x^\alpha(R) = x_\infty^\alpha \exp\left(\frac{2\sigma v_0}{RkT}\right), \quad (1)$$

где R — радиус кластера, σ — поверхностное натяжение, T — температура, v_0 — объем, занимаемый одним атомом, $x^\alpha(R)$ — растворимость примеси над поверхностью кластера (в матрице), x_∞^α — растворимость над поверхностью макроскопических выделений ($R \rightarrow \infty$). Формула Гиббса–Томсона достаточно широко применяется

для анализа состояния твердых растворов, содержащих кластеры (см., например, [4–6]).

Существуют также модели, описывающие влияние размера нано-кластеров на растворимость примесей [7,8], которые предсказывают уменьшение растворимости примесей внутри кластеров с уменьшением их размера. В этом случае состав кластеров (доля атомов растворенного в матрице вещества) описывается формулой, сходной с (1):

$$x^\beta(R) = x_\infty^\beta \exp\left(-\frac{\Delta H a}{RkT}\right), \quad (2)$$

где ΔH — энергия связи в расчете на один атом, расположенный на поверхности кластера, a — параметр порядка периода решетки, $x^\beta(R)$ — доля атомов примеси, образующих кластер, x_∞^β — доля атомов, образующих кластер, в условиях термодинамического равновесия для макроскопических выделений ($R \rightarrow \infty$).

Зависимости типа (1) и (2) наблюдаются экспериментально во многих случаях [8]. Вместе с тем в некоторых экспериментальных работах наблюдаются совершенно противоположные явления относительно растворимости примесей в наноразмерных кластерах (например, для сплавов $\alpha\text{Fe}-1.4\text{ at.\%Cu}$ [9,10] и $\alpha\text{Fe}-20\text{ at.\%Cr}$ [11]). В ряде случаев концентрация примесей в наноразмерных кластерах может многократно превышать концентрацию примесей для макроскопических фазовых выделений [8].

В рамках настоящей работы ставится задача по построению термодинамической модели фазового равновесия в двухкомпонентных системах с учетом размерных эффектов, связанных с поверхностными явлениями.

Рассмотрим двухкомпонентный сплав, содержащий атомы двух сортов A и B . Атомы сорта A образуют α -фазу (матрицу), в которой растворены частицы сорта B в виде дефектов замещения. Частицы сорта B могут взаимодействовать между собой с образованием сферических кластеров произвольного размера или выделений β -фазы, содержание примесей (атомов сорта A) в которых определяется условием термодинамического равновесия.

Представим кластер как фрагмент однородной β -фазы, погруженной в матрицу. Если предположить, что атомы внутри кластера расположены произвольным образом, то в приближении регулярных раство-

ров [1,12] энергия кластера может быть записана в виде

$$G^\beta = \frac{z}{2} g_{AA}^\beta \frac{(N_A)^2}{N_A + N_B} + g_{AB}^\beta \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B} + \frac{z}{2} g_{BB}^\beta \frac{(N_B)^2}{N_A + N_B} + z_s (g_{AA}^\beta - g_{AB}^\beta) \frac{\alpha N_A N_B}{(N_A + N_B)^{4/3}} + z_s (g_{AB}^\beta - g_{BB}^\beta) \frac{\alpha N_B^2}{(N_A + N_B)^{4/3}} - kT \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right). \quad (3)$$

Здесь N_A и N_B — количество атомов сорта A и B внутри кластера; z — количество ближайших соседей в кристаллической решетке; z_s — количество замещаемых связей у каждого атома, находящегося на поверхности кластера; α — параметр, определяющий связь между числом атомов в объеме N^V и на поверхности N^S кластера ($N^S = \alpha(N^V)^{2/3}$); $g_{AA}^\beta, g_{BB}^\beta, g_{AB}^\beta$ — энергии взаимодействия между атомами кластера.

Если рассмотренная система находится в условии термодинамического равновесия, то химические потенциалы для атомов обоих сортов внутри кластера и в матрице равны [1,2]:

$$\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha, \quad \mu_B^\beta = \mu_B^\alpha.$$

Расчет химических потенциалов компонентов сплава как свободной энергии (3), приходящейся на один атом соответствующего сорта [2], приводит к следующим зависимостям:

$$\mu_A^\beta = \frac{z}{2} g_{AA}^\beta + \Omega (x_B^\beta)^2 + \frac{\alpha z_s a}{3zR} \left\{ z (g_{AB}^\beta - g_{AA}^\beta) x_B^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2 \right\} + kT \ln x_A^\beta, \\ \mu_B^\beta = \frac{z}{2} g_{BB}^\beta + \Omega (x_A^\beta)^2 + \frac{\alpha z_s a}{3zR} \left\{ 2z (g_{AB}^\beta - g_{BB}^\beta) + z (3g_{AB}^\beta - g_{AA}^\beta - 2g_{BB}^\beta) x_A^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2 \right\} + kT \ln x_B^\beta. \quad (4)$$

Здесь мы ввели стандартные обозначения: $\Omega = z(2g_{AB}^\beta - g_{AA}^\beta - g_{BB}^\beta)/2$ — параметр квазихимического взаимодействия, $x_A^\beta = N_A/(N_A + N_B)$ и $x_B^\beta = N_B/(N_A + N_B)$ — концентрации компонентов сплава в кластере, $R = a(N_A + N_B)^{1/3}$ — радиус кластера ($a = (3v_0/4\pi)^{1/3}$).

Очевидно, что выражения (4) переходят в хорошо известные выражения теории регулярных растворов для химических потенциалов двухкомпонентных сплавов [1], если кластер содержит большое количество частиц ($R \rightarrow \infty$).

Химические потенциалы $\mu_{A,B}^\alpha$ в теории растворов обычно записываются в виде [1]:

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^{\alpha 0} + kT \ln \gamma_B^\alpha x_B^\alpha, \quad \mu_A^\alpha = \mu_A^{\alpha 0} + kT \ln \gamma_A^\alpha x_A^\alpha, \quad (5)$$

где $x_{A,B}^\alpha$ — концентрации атомов сорта A и B в α -фазе, $\mu_{A,B}^{\alpha 0}$ — стандартные химические потенциалы атомов и $\gamma_{A,B}^\alpha$ — коэффициенты активности компонентов сплава в α -фазе.

Из соотношений (4) и (5) следуют окончательные выражения, которые позволяют определять состав обеих фаз, находящихся в состоянии термодинамического равновесия:

$$x_A^\beta = X_A^\beta(T) \exp \left(-\frac{z_S \alpha a}{3z k T R} \left[z (g_{AB}^\beta - g_{AA}^\beta) x_B^\beta - 8\Omega (x_B^\beta)^2 \right] \right), \quad (6)$$

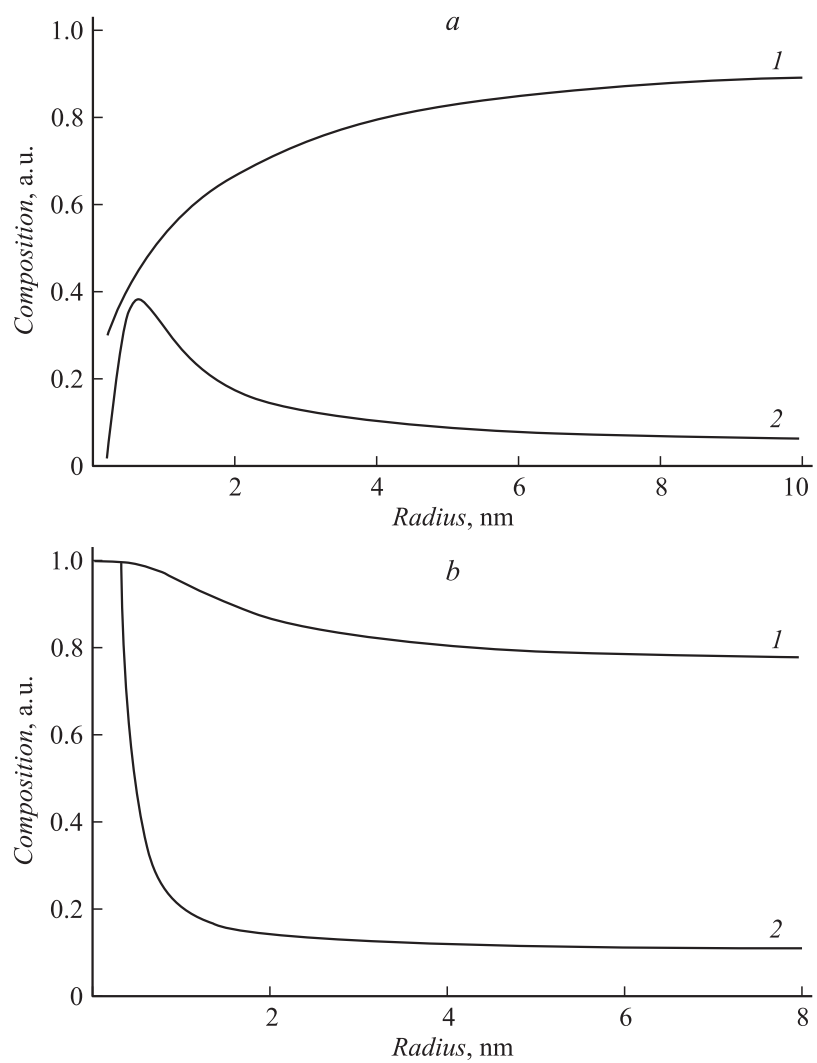
$$x_B^\alpha = X_B^\alpha(T) \exp \left(\frac{z_S \alpha a}{3z k T R} \left[2z (g_{AB}^\beta - g_{BB}^\beta) + z (3g_{AB}^\beta - g_{AA}^\beta - 2g_{BB}^\beta) x_A^\beta - 8\Omega (x_A^\beta)^2 \right] \right). \quad (7)$$

В формулах (6) и (7) введены функции растворимости для макроскопических кристаллов $X_B^\alpha(T)$ и $X_A^\beta(T)$, зависящие [1] от характеристик взаимодействия в матрице ($\mu_{A,B}^{\alpha 0}$, $\gamma_{A,B}^\alpha$). Функции $X_B^\alpha(T)$ и $X_A^\beta(T)$ могут быть определены с помощью диаграмм фазового равновесия.

Как следует из расчетов, проводимых с помощью формул (6) и (7), зависимость состава кластеров от их радиуса может иметь две принципиально отличные зависимости для составов: $x_A^\beta < X_A^\beta$ или $x_A^\beta > X_A^\beta$. Наличие таких особенностей связано с изменением знака числителя в показателе экспоненты (6) при совпадении составов кластера и макроскопических фазовых выделений $x_A^\beta = X_A^\beta$:

$$\eta = z (g_{AB}^\beta - g_{BB}^\beta) - 8\Omega X_B^\beta = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим применение разработанного подхода к модельным системам, имеющим объемно центрированную кубическую кристаллическую решетку (ОЦК). Анализ заполнения оболочек кластеров с ОЦК



Зависимость концентрации атомов сорта B от размера кластеров: 1 — внутри кластеров; 2 — в матрице. Случай гетерогенного зарождения (a), случай гомогенного зарождения (b).

Параметры взаимодействия между частицами

Параметр	Значение	Гомогенное зарождение		Гетерогенное зарождение	
		Параметр	Значение	Параметр	Значение
z_s	2.51 ± 0.13	g_{AA}^β, eV	-1.00	g_{AA}^β, eV	-0.70
a, nm	0.1404	g_{BB}^β, eV	-0.96	g_{BB}^β, eV	-0.90
α	4.18 ± 0.24	g_{AB}^β, eV	-0.80	g_{AB}^β, eV	-0.85
z	8	$X_B^\alpha, \text{a.u.}$	0.05	$X_B^\alpha, \text{a.u.}$	0.15
ν_0, nm^{-3}	0.0116	$X_A^\beta, \text{a.u.}$	0.05	$X_A^\beta, \text{a.u.}$	0.25

решеткой позволяет определить основные параметры, характеризующие границу раздела между кластером и матрицей (α и z_s), которые приведены в таблице.

Результаты расчета состава фаз, полученных при расчете по формулам (6) и (7) с помощью параметров, приведенных в таблице, при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ представлены на рисунке. Как следует из рисунка, a, b , кластеры малого размера могут содержать либо больше (гетерогенное зарождение, $\eta < 0$), либо меньше (гомогенное зарождение, $\eta > 0$) атомов примеси, чем это следует из диаграмм фазового равновесия. Отличие фазового состава бинарного сплава от макроскопических фаз становится особенно заметным, если размер кластеров составляет несколько нанометров.

Следует отметить, что в рассмотренном приближении для кластеров малого размера составы обеих фаз сближаются (см. рисунок, a, b), что коррелирует с флуктуационным характером зарождения новых фаз.

В соответствии с соотношением Смолуховского скорость присоединения частиц, обусловленная диффузионным механизмом роста кластеров, прямо пропорциональна степени пересыщения: $dN_B/dt = 4\pi R D_B (x_B(t) - x_B^\alpha(R))$. ($x_B(t)$ — неравновесное значение концентрации компонента B в матрице, D_B — коэффициент диффузии). Это позволяет трактовать глобальный максимум зависимости $x_B^\alpha(R)$ (см. рисунок, a, b) как точку, описывающую критический состав сплава (X_C) и критический размер кластера (R_C). В случае гетерогенного зарождения (см. рисунок, a) для составов $x_B < X_C$ возможно образование кластеров докритического размера $R < R_C$. Образование кластеров размера $R > R_C$ невозможно, так как увеличение размера (см. рису-

нок, *a*) должно сопровождаться увеличением степени пересыщения: что противоречит закону сохранения числа частиц в сплаве. Если $x_B > X_C$, то в сплаве могут образовываться кластеры размера $R > R_C$, при этом, по всей видимости, должна наблюдаться двухстадийность кинетики роста кластеров. В случае гомогенного зарождения (см. рисунок, *b*) не существует равновесных состояний, характеризующихся радиусом $R < R_C$, а флуктуации состава в матрице при образовании кластеров должны соответствовать $x_B^a = X_C = 1$.

В заключение отметим, что в рамках данной работы построена модель, позволяющая определять фазовый состав бинарных сплавов в зависимости от размера выделений, основываясь на характеристиках диаграммы фазового равновесия и расчетных значениях энергии взаимодействия между компонентами сплава. Полученные результаты могут быть применены для расчета характеристик микроструктуры в процессе термической обработки сплавов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-08-00815 и № 08-08-91350.

Список литературы

- [1] *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
- [2] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- [3] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [4] *Mathon M.H., Barbu A., Dunstetter F., Maury F., Lorenzelli N., de Novion C.H.* // Journal of nuclear materials. 1997. V. 245. P. 224–237.
- [5] *Kaganer V.M., Brawn W.* // Physical Review B. 2007. V. 76. ID075415. 11 p.
- [6] *Perez D., Lewis L.J.* // Physical Review E. 2006. V. 74. ID031609. 20 p.
- [7] *Светухин В.В., Львов П.Е.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 22. С. 15–21.
- [8] *Кошкин В.В., Слезов В.В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 9. С. 38–43.
- [9] *Goodman S.R., Brener S.S., Low J.R.* // Metallurgical transactions. 1973. V. 4. N 10. P. 2363–2369.
- [10] *Goodman S.R., Brener S.S., Low J.R.* // Metallurgical transactions. 1973. V. 4. N 10. P. 2371–2378.
- [11] *Novy S., Pareige P., Pareige C.* // Journal of nuclear materials. 2009. V. 384. N 2. P. 96–102.
- [12] *Пригожин И.Р.* Теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 360 с.