

Поверхностная сегрегация ZrC из карбидного твердого раствора

© С.В. Ремпель, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2001 г.)

Впервые обнаружено спонтанное поверхностное выделение зерен карбида циркония из твердых растворов псевдобинарной системы ZrC–NbC. Показано, что выделение ZrC является следствием распада гомогенных карбидных твердых растворов $Zr_{1-x}Nb_xC \equiv (ZrC)_{1-x}(NbC)_x$. Найдены границы появляющейся при $T < 1200$ К скрытой твердофазной области распада твердых растворов, образуемых карбидами ZrC_y и $NbC_{y'}$ с разной нестехиометрией. Величина энергии сегрегации ZrC, оцененная из эксперимента и теоретически, составляет -50 и -31 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-96510).

В настоящей работе обсуждается поверхностная сегрегация карбида ZrC из твердых растворов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$. Подобное явление в карбидных твердых растворах ранее никто не наблюдал.

Согласно экспериментальным работам [1–3], в системе Zr–Nb–C при температурах 1973, 1773 и 1273 К кубические карбиды циркония и ниобия образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Какие-либо экспериментальные результаты по фазовым равновесиям в системе Zr–Nb–C или ZrC_y – $NbC_{y'}$ при температуре ниже 1273 К отсутствуют. Между тем при $T < 1300$ К в углеродной подрешетке нестехиометрических карбидов происходят превращения беспорядок–порядок с образованием различных упорядоченных фаз [4]. Наряду с упорядочением в углеродной подрешетке в металлической подрешетке карбидных твердых растворов $M^{(I)}C_y$ – $M^{(II)}C_{y'}$ возможны формирование ближнего порядка [5], превращения типа упорядочения или распада. В частности, из теоретических оценок [6] следует, что при $T < 800$ К в системе ZrC–NbC в равновесных условиях может существовать протяженная область распада.

1. Образцы и методика эксперимента

Для обнаружения распада были изучены твердые растворы $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ с $0.001 \leq (1-x) \leq 0.05$. Твердые растворы синтезировались методом твердофазного вакуумного спекания из карбидов NbC и ZrC или же из Nb, Zr и C; в первом варианте максимальная температура спекания была 2500 К, во втором — 2300 К. Содержание основных элементов и примесей в исходных веществах определялось химическим и спектральным анализами. Исходные вещества содержали следующие примеси (в mass.%): Zr металлический — 10^{-2} – 10^{-3} Ti, 10^{-3} Hf, $2 \cdot 10^{-3}$ Al, $3 \cdot 10^{-3}$ Si; Nb металлический — $5 \cdot 10^{-3}$ Fe, $4 \cdot 10^{-3}$ Si, $2 \cdot 10^{-3}$ Al, $3 \cdot 10^{-4}$ Ni, < 0.01 Ta, < 0.01 N и 0.05 O; углерод C (газовая сажа) — 0.28 S и менее 1% летучих примесей; карбид ниобия $NbC_{0.95}$ — 10^{-3} V, 10^{-3} Ni, 10^{-4} Mg, 10^{-2} Fe, 10^{-3} – 10^{-4} Zr,

10^{-2} Ti, 0.32 O и 0.06 N; карбид циркония $ZrC_{0.96}$ — 10^{-3} Hf, 10^{-2} Ti, 10^{-3} Fe, 0.28 O, 0.08 N.

Все синтезированные твердые растворы являются однофазными и имеют кубическую структуру типа B1; период решетки $a_{B1} = 0.44670$ nm в пределах ошибки измерений, равной ± 0.00002 nm, совпадает с периодом близкого к стехиометрии карбида ниобия [6]. Цилиндрические образцы (диаметр 15 mm и высота 10–15 mm) синтезированных твердых растворов отжигались при температуре 2300 К в вакууме 10^{-3} Pa в течение 1 h и после этого быстро охлаждались до 1300 К со средней скоростью 200 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, а затем медленно — до 600 К; общее время охлаждения составляло 3 h. Съемка дифрактограмм проводилась в интервале углов 2θ от 10 до 158° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.25° по 2θ с экспозицией 12 s в каждой точке; в эксперименте использовался автодифрактометр Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Бретано. Рентгеновская дифракция поверхности отожженных образцов с содержанием карбида циркония $(1-x) \leq 0.02$, полученных из карбидов NbC и ZrC, показала, что после отжига наряду с линиями ”ниобиевой” фазы (фаза с преимущественным содержанием карбида ниобия, по составу близкая к исходному твердому раствору) с периодом $a_{B1} = 0.44655$ nm появляются интенсивные линии другой фазы со структурой B1, имеющей период кубической решетки $a_{B1} = 0.4698$ nm, очень близкий к периоду решетки карбида циркония $ZrC_{0.93-0.98}$, равному 0.4699 nm [4]. Судя по изменению периода решетки ”ниобиевой” фазы после отжига и по величине периода появившейся фазы, содержание карбида ниобия в исходном твердом растворе составляет ~ 99 mol.%, а карбида циркония — около 1 mol.%. На поперечном срезе отожженных образцов отчетливо видно, что на свободной поверхности появился очень плотный и более светлый, чем внутренняя часть образца, слой толщиной 0.1–0.2 mm. Рентгеновская дифракция поверхности отожженных образцов, синтезированных из Nb, Zr и C, обнаружила только линии фазы с периодом

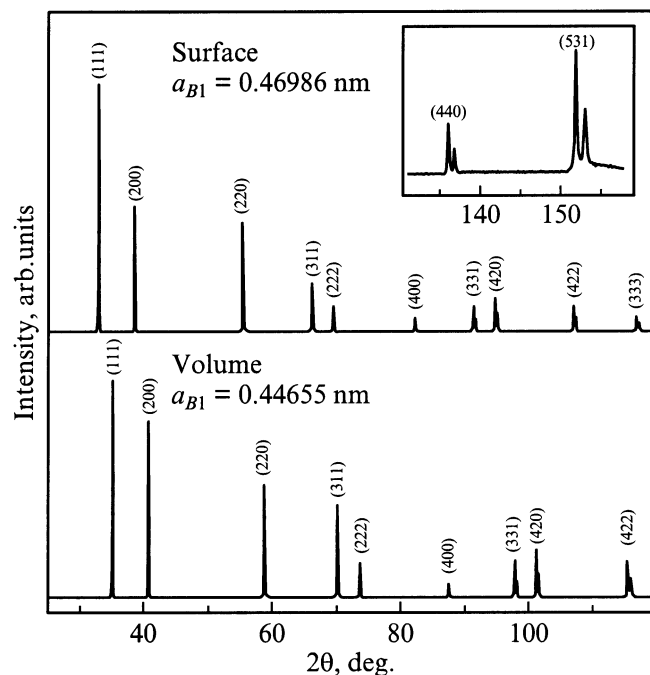


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, снятые с внутренней части и с поверхности отожженного образца твердого раствора $(\text{ZrC})_{0.02}(\text{NbC})_{0.98}$: в объеме присутствует только основная "ниобиевая" фаза (исходный твердый раствор с периодом кубической решетки $a_{B1} = 0.44655 \text{ nm}$); на поверхности наблюдается кубическая фаза с периодом решетки $a_{B1} = 0.46986 \text{ nm}$, соответствующим карбиду циркония. На поверхности присутствуют также следы (менее 1 mol.%) твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ с большим содержанием ZrC и малым содержанием NbC (x меняется непрерывно от 0.004 до 0.120). Это следует из наличия почти постоянной интенсивности, превышающей фон, в узком интервале углов справа от линий карбида циркония (см. вставку).

$a_{B1} = 0.46986 \text{ nm}$, дифракционные отражения основной "ниобиевой" фазы вообще отсутствуют (рис. 1). Кроме того, на поверхности присутствуют следы (менее 1 mol.%) твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ с большим содержанием ZrC и малым содержанием карбида ниобия. Это следует из наличия почти постоянной интенсивности, превышающей фон, в небольшом интервале углов справа от линий карбида циркония (вставка на рис. 1). Период решетки этих твердых растворов меняется от 0.4698 до 0.4670 nm, что соответствует содержанию карбида ниобия x от 0.004 до 0.120.

Электронная микроскопия отожженных твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$, синтезированных из карбидов, обнаружила на поверхности образцов хорошо ограниченные выделения второй фазы, покрывающие до 50% площади (рис. 2). Размер выделений составляет 3–10 μm (отдельные зерна до 20 μm), размер зерен основной фазы около 1 μm . Выделившиеся частицы имеют в основном форму трехгранников и шестигранников, характерную для сечения [111] кубических кристаллов. Наблюдаемая морфология обусловлена преимущественным ростом ку-

бических кристаллов по плоскостям [111], имеющим наибольшую ретикулярную плотность. Микротвердость H_V выделившихся кристаллов равна $26.0 \pm 1.5 \text{ GPa}$ и заметно выше, чем $H_V \approx 17\text{--}19 \text{ GPa}$ внутренней части образца. Поверхность отожженных образцов твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$, синтезированных из Zr, Nb и C, полностью покрыта зернами выделившейся фазы, какие-либо следы основной фазы на поверхности отсутствуют.

Химический состав выделившейся фазы определяется с помощью рентгеновского микроанализатора JFXA-733 Superprob. Изображение поверхности было получено в обратно-отраженных электронах. Сканирование по поверхности с регистрацией характеристического излучения показало, что матрица образца содержит ниобий, а выделившиеся зерна новой фазы содержат цирконий при практическом отсутствии ниобия (рис. 3). Полуколичественный элементный анализ был выполнен с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2. Масс-спектры, полученные с поверхности отожженных образцов твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$, синтезированных из Zr, Nb и C, показаны на рис. 4; для сравнения приведены масс-спектры внутренней части этих же образцов. Масс-анализ внутренней части образцов, т.е. основной фазы, подтвердил, что ее компонентами

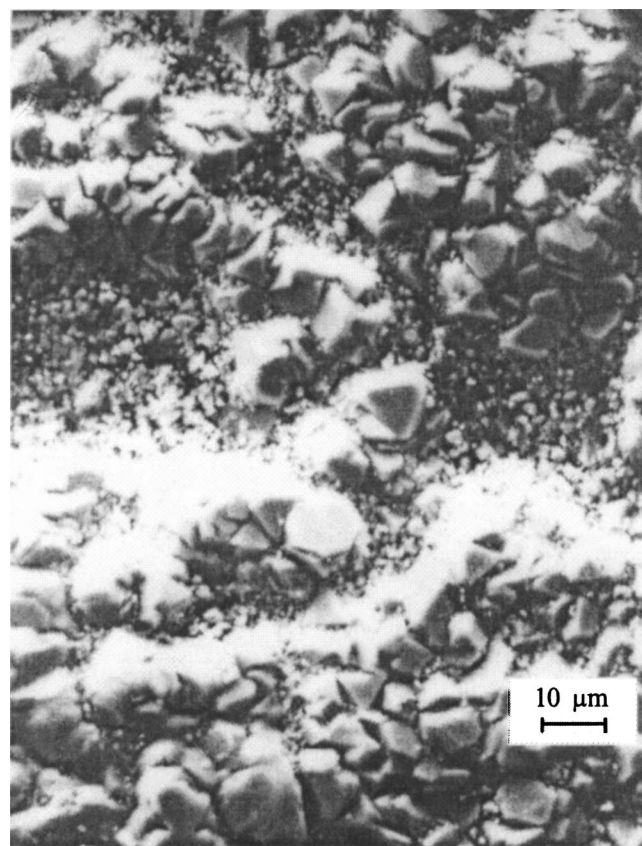


Рис. 2. Поверхность отожженного образца твердого раствора $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ ($(1-x) \leq 0.02$) с выделениями монокристаллов карбида циркония размером от 3 до 10 μm (отдельные зерна карбида циркония имеют размер до 20 μm).

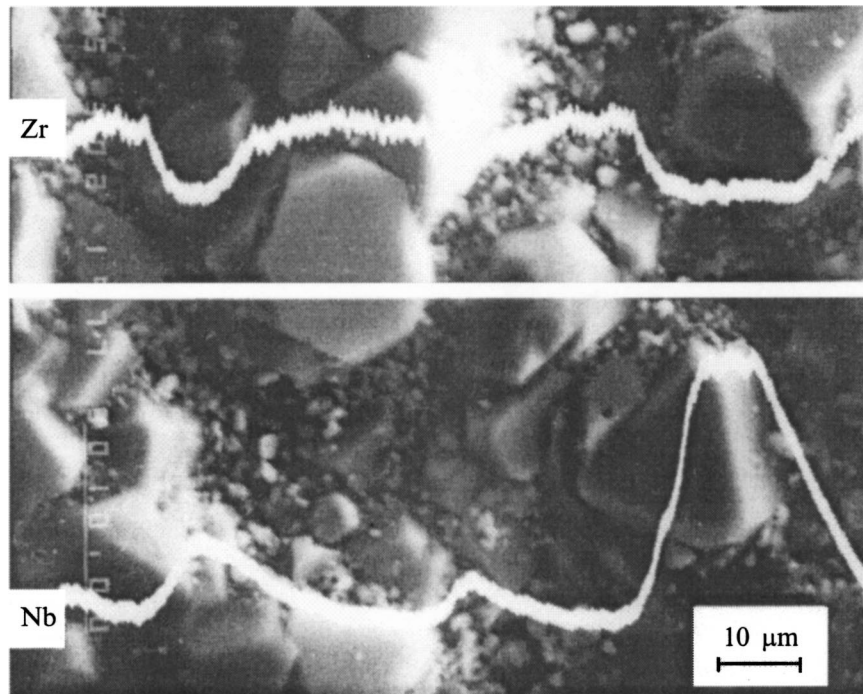


Рис. 3. Распределения интенсивности вторичных электронов циркония Zr и ниобия Nb при сканировании поверхности отожженного образца твердого раствора $(\text{ZrC})_{0.02}(\text{NbC})_{0.98}$ вдоль белой горизонтальной линии. Максимумы распределения вторичных электронов Zr соответствуют зернам выделившегося карбида циркония, максимумы вторичных электронов Nb — основной “ниобиевой” фазе (матричному твердому раствору с содержанием карбида ниобия, близким к 100%).

являются ниобий и углерод, а также малое количество циркония. Основными компонентами вещества, испаренного с поверхности, полностью покрытой зернами выделившейся фазы, являются цирконий и углерод, присутствует также не более 0.5 at.% ниобия. Такой же вид имеют масс-спектры отдельных зерен выделившейся фазы, полученные с поверхности отожженных твердых растворов, синтезированных из карбидов NbC и ZrC.

Выделение на поверхности образцов второй фазы (зерен карбида циркония) может быть следствием распада или первоначальной негомогенности твердых растворов. Для исключения негомогенности как возможной причины появления новой фазы было проведено дифракционное измерение степени гомогенности исходных твердых растворов.

Негомогенность как дефект структуры есть флуктуация концентрации c в объеме V твердого раствора [7]. Флуктуации концентрации в точках \mathbf{r} кристалла описываются непрерывной функцией флуктуационного распределения $\delta c(\mathbf{r})$, которая раскладывается в ряд Фурье $\delta c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r})$, где $c_{\mathbf{k}} = (1/V) \times \int \delta c(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}) dV$, \mathbf{k} — волновой вектор флуктуационной волны. Флуктуации сводятся только к перераспределению концентрации между участками кристалла, но не к ее изменению, поэтому $\int \delta c(\mathbf{r}) dV = 0$. В результате флуктуаций концентрации в кристалле возникают неоднородности, которые приводят к статическим смещениям атомов и к уширению отражений в дифрак-

ционном эксперименте. Если состав твердого раствора $\text{Zr}_{1-x_0}\text{Nb}_{x_0}\text{C}$ задан с точностью $x_0 \pm \Delta x$, то степень негомогенности Δx твердого раствора можно найти по уширению дифракционных отражений.

Размер зерен в исходных твердых растворах $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}$ составляет около $1 \mu\text{m}$, поэтому уширение дифракционных отражений, которое может возникать

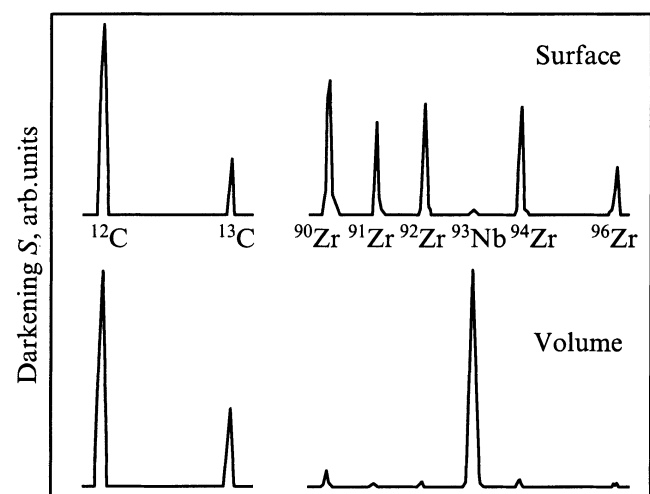


Рис. 4. Масс-спектры поверхностной выделившейся фазы и внутренней части (основной фазы) отожженных образцов $(\text{ZrC})_{0.02}(\text{NbC})_{0.98}$. Оптическая плотность почернения $S_i \sim \lg c_i$, где c_i — концентрация i -элемента (изотопа) в at.%.

из-за малых (менее 100 nm) размеров зерен, отсутствует. Изучение структуры показало, что $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублеты расщепляются уже с линии $(111)_{B1}$, т.е. при самых малых углах 2θ . Это свидетельствует о высокой гомогенности твердых растворов. Негомогенность Δx , найденная по уширению отражений $(222)\alpha_1$, $(400)\alpha_1$ и $(331)\alpha_1$, равна ~ 0.003 , поэтому степень гомогенности $(1 - \Delta x)$ исходных твердых растворов $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}$ ($x > 0.95$) составляет ~ 0.997 , т.е. близка к единице. Таким образом, исходные твердые растворы были гомогенны и появление второй фазы после отжига может быть следствием только распада твердых растворов, а не их неоднородности по составу.

2. Область твердофазного распада

Для выяснения положения области твердофазного распада на фазовой диаграмме псевдобинарной системы $\text{ZrC}_y\text{—NbC}_{y'}$, мы рассчитали фазовые равновесия в этой системе при температуре ниже 1300 К. Нижней и верхней границами непрерывного ряда твердых растворов являются псевдобинарные сечения $\text{ZrC}_{1.0}\text{—NbC}_{1.0}$ и $\text{ZrC}_{0.60}\text{—NbC}_{0.70}$ соответственно. Расчет был выполнен в модели субрегулярных растворов [6]. Заметим, что термодинамический расчет только определяет возможность распада, но не позволяет судить о том, как он реализуется, каков его механизм.

По расчету при $T > 1200$ К карбиды ZrC_y и NbC_y с любым содержанием углерода в пределах областей гомогенности кубических фаз образуют непрерывный ряд твердых растворов, однако при меньшей температуре в этой системе существует скрытая область распада в

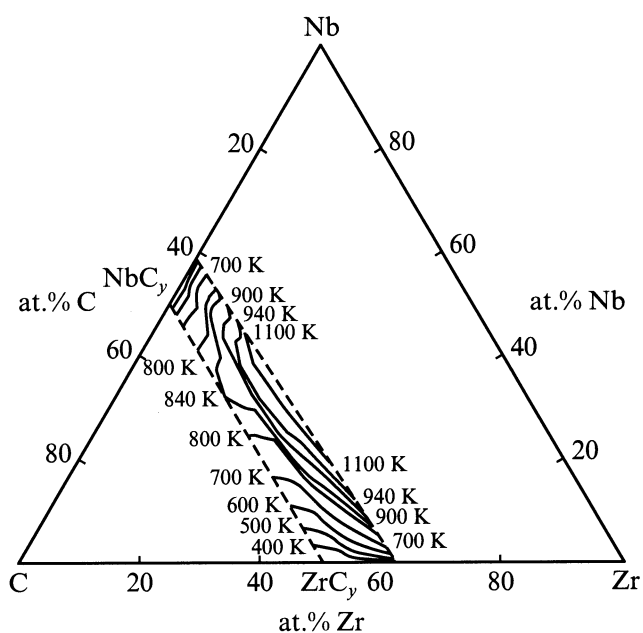


Рис. 5. Проекция изотермических сечений поверхности скрытой области распада твердых растворов $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}_y$ на тройную фазовую диаграмму Zr—Nb—C .

твердом состоянии (рис. 5). Максимальная температура распада T_d^{max} твердых растворов увеличивается при уменьшении содержания углерода: от $T_d^{\text{max}} = 843$ К для сечения $\text{ZrC}_{1.0}\text{—NbC}_{1.0}$ до 1210 К для сечения $\text{ZrC}_{0.60}\text{—NbC}_{0.70}$ (при содержании 57.2 mol.% карбида $\text{NbC}_{0.70}$). Асимметричность области распада и смещение ее вершины в псевдобинарных разрезах $\text{ZrC}_y\text{—NbC}_y$ в сторону карбида ниобия NbC_y (66.8 mol.% NbC_y при $y = 1.00$ и 56.3 mol.% NbC_y при $y = 0.70$) означают, что при температуре $T < T_d$ растворимость ZrC_y в карбиде ниобия в несколько раз меньше, чем растворимость NbC_y в карбиде циркония ZrC_y .

Таким образом, результаты рентгеновского микроанализа и лазерного масс-анализа в совокупности с данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют о выделении зерен карбида циркония на поверхности образцов карбидного твердого раствора. Термодинамический расчет подтверждает существование скрытой низкотемпературной области распада твердых растворов системы $\text{ZrC}_y\text{—NbC}_{y'}$.

Однако исследование внутренней части образцов показало, что она является однофазной. Это позволяет сделать некоторые предположения о механизме распада растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ при малом содержании карбида циркония.

Диффузионный распад твердых растворов может осуществляться двумя механизмами [8]. Первый из них — спинодальный распад, который происходит во всем объеме раствора без образования зародышей новой фазы и при непрерывном (без скачка) уменьшении свободной энергии системы. Второй механизм — флуктуационное зарождение фаз и последующий их рост. Спинодальный распад не реализуется, по-видимому, из-за низкой температуры, при которой диффузионная подвижность атомов в кристалле слишком мала для того, чтобы фазы с преимущественным содержанием карбида ниобия (“ниобиевая” фаза) и карбида циркония (“циркониевая” фаза) разделились в пространстве. При флуктуационном зародышеобразовании рост зерен новой фазы в поверхностном слое облегчен благодаря положительной роли энергии границ раздела [8], поэтому процесс образования “циркониевой” фазы становится возможным даже при относительно низкой температуре.

Поверхность твердофазной системы при достаточно высокой температуре в результате возгонки (испарения) может обогащаться компонентом, который имеет более высокое парциальное давление паров. Однако в системе $\text{ZrC}_y\text{—NbC}_{y'}$ выделение карбида ZrC наблюдается при низкой температуре ($T < 1000$ К), а испарение карбидов циркония и ниобия уже при $T < 1800$ К экспериментально обнаружить нельзя, так как скорость испарения $V_{\text{ev}} \rightarrow 0$. Кроме того, для карбидов ZrC и NbC при температуре $T \leq 2073$ К парциальное давление Nb меньше, чем парциальное давление Nb [6].

Обогащение поверхности твердофазной системы легким компонентом может быть результатом гравитационного разделения (“всплывания”). Однако изотопный

состав циркония в выделившемся карбиде циркония совпал с обычным изотопным составом циркония, т. е. обогащения легкими изотопами ^{91}Zr и ^{92}Zr не произошло, а содержание наиболее тяжелого изотопа ^{96}Zr не уменьшилось. Это означает, что выделение ZrC на свободной поверхности образцов твердого раствора $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ не является следствием гравитационного разделения.

3. Сегрегация

Сегрегация второй фазы возможна, если ее содержание превышает предел растворимости. Расчеты границ области несмешиваемости (рис. 5) показали, что при $T < 700\text{ K}$ твердые растворы $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ с $(1-x) \geq 0.01$ являются пересыщенными по содержанию ZrC . Таким образом, в твердых растворах $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ с содержанием $\text{ZrC} \sim 1\text{ mol.}\%$ и более необходимое условие сегрегации выполняется при $T < 700\text{ K}$. Достаточные условия поверхностной сегрегации связаны с энергией сегрегации и с диффузией.

В моделях [9–11] равновесного состояния поверхности твердых растворов, основанных на регулярном приближении, предполагается, что в твердом теле в условиях равновесия сосуществуют объемная и поверхностная фазы. Если компоненты A и B системы $A-B$ — растворенное вещество и растворитель соответственно, то в системе $\text{ZrC}_y-\text{NbC}_{y'}$ растворителем является карбид ниобия, а растворенным веществом — карбид циркония, т. е. $A \equiv \text{ZrC}_y$ и $B \equiv \text{NbC}_{y'}$. Для системы $A-B$ атомную концентрацию растворенного вещества x_{A-s} в поверхностной фазе можно найти как

$$x_{A-s} = x_{B-s}(x_{A-b}/x_{B-b}) \exp(-\Delta H_{\text{seg}}/k_B T), \quad (1)$$

где $x_{A,B-b}$ — атомное содержание растворенного вещества и растворителя в объемной фазе, $x_{B-s} = 1 - x_{A-s}$, ΔH_{seg} — энергия сегрегации растворенного вещества A . Энергия сегрегации есть изменение энергии системы, когда атом (молекула) компонента A из объемной фазы замещает атом (молекулу) компонента B в поверхностной фазе. Оценка по формуле (1) энергии поверхностной сегрегации ZrC с учетом значений $x_{\text{ZrC-s}} \approx 0.985$, $x_{\text{ZrC-b}} \approx 0.013$ и $T = 700\text{ K}$ дает $\Delta H_{\text{seg exp}} \approx -50\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Согласно [10,11], энергия ΔH_{seg} включает в себя энергию межфазных границ ΔH_{int} , энергию парных межатомных взаимодействий ΔH_{bin} и деформационную энергию ΔH_{def} , т. е. $\Delta H_{\text{seg}} = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_{\text{bin}} + \Delta H_{\text{def}}$.

Энергия границ раздела характеризует величину термодинамического потенциала, переносящего на поверхность компонент с меньшей удельной поверхностной энергией, и определяется как

$$\Delta H_{\text{int}} = (\gamma_A - \gamma_B)s_B N_A, \quad (2)$$

где $\gamma_{A,B}$ — удельные (на единицу площади) энергии границ раздела растворенного вещества A и растворителя B , $s_B = (M/\rho N_A)^{2/3}$ — площадь поверхно-

сти, приходящаяся на одну молекулу растворителя, M и ρ — молекулярная масса и плотность растворителя. Для ZrC и NbC при $T = 1773\text{ K}$ $\gamma_A \equiv \gamma_{\text{ZrC}} = 2.13$ и $\gamma_B \equiv \gamma_{\text{NbC}} = 2.60\text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ соответственно [12], s_B для $\text{NbC}_{1.0}$ равна 0.0793 nm^2 . С учетом этого в системе $\text{ZrC}-\text{NbC}$ энергия $\Delta H_{\text{int}} \approx -22.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Найденная величина ΔH_{int} является грубой оценкой, так как для карбидов точность определения энергий γ низка и составляет $\pm 30-40\%$.

Вклад энергии парных межатомных взаимодействий в случае твердого раствора можно представить как $\Delta H_{\text{bin}} = -G_s^c/(zx_{A-b}x_{B-b})$, где G_s^c — избыточная энергия смешения твердого раствора, z — координационное число решетки, в которой образуется раствор замещения. В твердой фазе $G_s^c = x_A x_B B_s$, где B_s — энергия взаимообмена [6], поэтому $\Delta H_{\text{bin}} = -B_s/z$. В твердых растворах $\text{ZrC}_y-\text{NbC}_{y'}$ с гранецентрированной кубической металлической подрешеткой $z = 6$, а рассчитанная энергия взаимообмена B_s в твердой фазе составляет около $-15\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, поэтому энергия $\Delta H_{\text{bin}} \approx -2.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Деформационная энергия ΔH_{def} обусловлена разницей размеров замещаемых атомов твердого раствора, и ее можно представить [11,13] через упругие модули как

$$\Delta H_{\text{def}} = -24\pi N_A \times [K_A G_B R_A R_B (R_A - R_B)^2] / (4G_B R_B + 3K_A R_A), \quad (3)$$

где K_A — модуль всестороннего сжатия растворенного вещества; G_B — модуль сдвига растворителя, $R_{A,B}$ — эффективные атомные (ионные) радиусы взаимозамещаемых атомов растворителя и растворенного вещества. Эффективные ионные радиусы ниобия Nb^{5+} и циркония Zr^{4+} для координационного числа $z = 6$ равны $R_{\text{Nb}} = 0.064\text{ nm}$ и $R_{\text{Zr}} = 0.072\text{ nm}$, упругие модули равны $G_{\text{NbC}} = 2.20 \cdot 10^{11}\text{ Pa}$, $K_{\text{ZrC}} = 2.28 \cdot 10^{11}\text{ Pa}$. Для этих значений R , G и K деформационная энергия (3) твердых растворов $\text{ZrC}_y-\text{NbC}_{y'}$ $\Delta H_{\text{def}} \approx -6.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Теоретическое значение энергии сегрегации карбида циркония из твердого раствора $\text{ZrC}_y-\text{NbC}_{y'}$ с учетом найденных вкладов ΔH_{int} , ΔH_{bin} и ΔH_{def} равно $\Delta H_{\text{seg}} \approx -31.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и заметно отличается от экспериментальной оценки $\Delta H_{\text{seg exp}} \approx -50\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Заниженное (по абсолютной величине) теоретическое значение энергии ΔH_{seg} обусловлено малой точностью оценки энергии границ раздела ΔH_{int} , которая вносит наиболее существенный вклад в энергию сегрегации ΔH_{seg} .

Если D — коэффициент диффузии растворенного вещества A при температуре T , $x_{A-s}(t)$ и x_{A-s} — содержание вещества A на поверхности в момент времени t и при достижении равновесия соответственно, то решение уравнения диффузии для случая, когда на поверхности выделяется новая фаза и $\alpha \equiv x_{A-s}/x_{A-b} \gg 1$, имеет

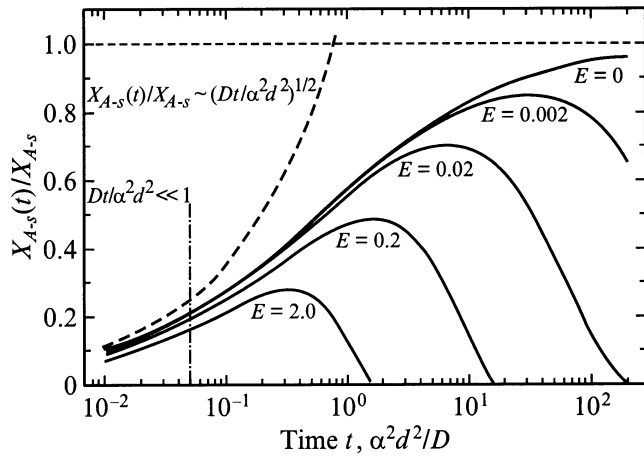


Рис. 6. Зависимость относительного поверхностного содержания сегреганта $x_{A-s}(t)/x_{A-s}$ от времени t и от скорости испарения, описанная функцией (5). Скорость испарения пропорциональна безразмерному параметру E , равновесное содержание сегреганта равно $x_{A-s} = x_{B-s}(x_{A-b}/x_{B-b}) \exp(-\Delta H_{seg}/k_B T)$ и зависит только от состава твердого раствора и температуры. В отсутствие испарения ($E = 0$) и при $t \rightarrow \infty$ отношение $x_{A-s}(t)/x_{A-s}$ асимптотически приближается к единице. Штриховой линией показано описание зависимости $x_{A-s}(t)/x_{A-s}$ от t функцией (7), применимой только в области малых значений t , когда $Dt/\alpha^2 d^2 \ll 1$.

вид [14]

$$x_{A-s}(t) = x_{A-s} \left\{ 1 - \exp(Dt/\alpha^2 d^2) \operatorname{erfc} \left[(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] \right\}, \quad (4)$$

где d — толщина поверхностного слоя новой фазы, $\alpha = \text{const}$ — максимальная величина коэффициента обогащения поверхности растворенным веществом A при $t \rightarrow \infty$. Функция

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-x^2) dx$$

есть дополнительный интеграл вероятности; когда $x \rightarrow \infty$, функция $\operatorname{erfc}(x) \rightarrow 0$.

Испарение со свободной поверхности со скоростью $V_{ev} = Edx_{A-b}(t)/(\alpha^2 d)$ уменьшает концентрацию сегреганта $x_{A-s}(t)$, которая в этом случае [14] равна

$$x_{A-s}(t) = \frac{x_{A-s}}{E+1} \left\{ \exp(-EDt/\alpha^2 d^2) - \exp(Dt/\alpha^2 d^2) \times \operatorname{erfc} \left[(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] - (E\pi)^{1/2} \times \exp(-EDt/\alpha^2 d^2) \left[1 - \exp(EDt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] \times \operatorname{erfc} \left[-(EDt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] \right\}. \quad (5)$$

При $E \rightarrow 0$, т.е. при отсутствии испарения, выражение (5) приобретает вид (4). С учетом (1) формула (4)

преобразуется к виду

$$x_{A-s}(t) = x_{B-s}(x_{A-b}/x_{B-b}) \exp(-\Delta H_{seg}/k_B T) \times \left\{ 1 - \exp(Dt/\alpha^2 d^2) \operatorname{erfc} \left[(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] \right\}. \quad (6)$$

На рис. 6 показано изменение относительного поверхностного содержания сегреганта $x_{A-s}(t)/x_{A-s}$ от времени t , выраженного в условных единицах $\alpha^2 d^2/D$. При $t \rightarrow \infty$ и в отсутствие испарения ($E = 0$) содержание сегреганта асимптотически приближается к равновесному значению $x_{A-s} = x_{B-s}(x_{A-b}/x_{B-b}) \exp(-\Delta H_{seg}/k_B T)$. Испарение снижает поверхностную концентрацию сегреганта, но для карбида циркония при $T < 1600$ К скорость испарения $V_{ev} \rightarrow 0$ [6], поэтому временную зависимость сегрегации ZrC на поверхности твердого раствора $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ можно описывать функцией (6).

Если $Dt/\alpha^2 d^2 \ll 1$, то $\exp(Dt/\alpha^2 d^2) \times \operatorname{erfc} \left[(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2} \right] = 1 - (2/\pi^{1/2})(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2}$; тогда при $E = 0$ выражение (5) приобретает более простую форму

$$x_{A-s}(t) = x_{A-s} (2/\pi^{1/2})(Dt/\alpha^2 d^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Как видно из рис. 6, формула (7) пригодна для описания зависимости $x_{A-s}(t)/x_{A-s}$ от t только в области $0 < t < 0.05\alpha^2 d^2/D$.

Равновесное содержание сегреганта на поверхности x_{A-s} зависит лишь от состава твердого раствора и энергии сегрегации. При температуре от 700 до 500 К в твердом растворе $(ZrC)_{0.01}(NbC)_{0.99}$ с энергией сегрегации $\Delta H_{seg} = -31.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ величина равновесной (при $t \rightarrow \infty$) концентрации ZrC в поверхностной фазе x_{ZrC-s} , оцененная по формуле (6), составляет от ~ 0.80 до ~ 0.98 . Это достаточно близко к экспериментальной величине, которая составляет не менее 0.97.

Список литературы

- [1] P. Stecher, F. Benesovsky, A. Neckel, H. Nowotny. *Monatsh. Chem.* **95**, 6, 1630 (1964).
- [2] Т.Ф. Федоров, Н.М. Попова, Ю.И. Гладышевский. *Изв. АН СССР. Металлы* **3**, 158 (1965).
- [3] Т.Ф. Федоров, Ю.И. Гладышевский. *Порошковая металлургия* **1**, 37 (1965).
- [4] А.И. Гусев. *УФН* **170**, 1 3 (2000).
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*. Наука, М. (1988). 308 с.
- [6] А.И. Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, М. (1991). 286 с.
- [7] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *ФТТ* **42**, 7, 1243 (2000).
- [8] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. *УФН* **151**, 1, 67 (1987).
- [9] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett. *Surface Tension and Adsorption*. Wiley & Sons, N.Y. (1966). P. 158.
- [10] P. Wynblatt, R.C. Ku. *Surf. Sci.* **65**, 2, 511 (1977).
- [11] R.C. Mc Cune, P. Wynblatt. *J. Am. Cer. Soc.* **66**, 2, 111 (1983).
- [12] R. Warren. *J. Mater. Sci.* **15**, 10, 2489 (1980).
- [13] J. Friedel. *Adv. Phys.* **3**, 12, 446 (1954).
- [14] C. Lea, M.P. Seah. *Phil. Mag.* **35**, 1, 213 (1977).