

01;05

Растворимость примесей замещения в распадающихся сплавах

© Г.С. Машаров, С.И. Машаров

Уральский государственный технический университет — УПИ,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 22 мая 2003 г. В окончательной редакции 29 января 2004 г.)

Рассчитана растворимость примесей замещения в распадающихся сплавах с кубической структурой. Учтено влияние на распад и растворимость упругих колебаний атомов. Показано, что учет фононных вкладов приводит к повышению температуры купола кривой распада и расширению области двухфазных состояний. Определена зависимость растворимости от параметра распада; исследованы отдельные частные случаи этой зависимости.

В настоящее время имеется детально развитая теория растворимости примесей замещения в упорядочивающихся сплавах [1], в рамках которой установлена ее зависимость от температуры, состава сплава, степени дальнего порядка, величины спонтанной намагниченности и т.п. Представляет интерес обобщение этой теории на случай распадающихся сплавов, т.е. систем, в которых при понижении температуры происходит выделение нескольких, в простейшем случае двух фаз.

В настоящей работе рассчитана растворимость примеси замещения C в бинарном распадающемся сплаве $A-B$ с кубической структурой. Рассматривается простейшая модель: сплав $A-B$ находится в контакте с донором — кристаллом C , имеющим ту же структуру, что и растворитель, взаимодействие учитывается только в первой координационной сфере; предполагается, что растворимость атомов C невелика, т.е. концентрация атомов C в фазах много меньше единицы; в процессе распада выделяются две фазы измененных составов по сравнению с исходной концентрацией атомов A и B .

Представим свободную энергию всей системы как сумму конфигурационной (F_1) и фононной части (F_2)

$$F = F_1 + F_2. \quad (1)$$

Обозначая через $N_\alpha^{(i)}$ ($\alpha = A, B, C$) числа атомов сорта α в i -й фазе ($i = 1, 2$), через N_i — полное число узлов i -й фазы и через $v_{\alpha\beta}$ взятые со знаком „минус“ энергии пары ближайших соседей $\alpha - \beta$, можем записать

$$\begin{aligned} F_1 = & -\frac{z}{2}(N - N_C^{(1)} - N_C^{(2)})v_{CC} - \frac{z}{2}\sum_{i=1}^2 \frac{1}{N_i} \\ & \times \left(N_A^{(i)2} v_{AA} + N_B^{(i)2} v_{BB} + 2N_A^{(i)} N_B^{(i)} v_{AB} \right) \\ & + N_C^{(i)2} v_{CC} + 2N_A^{(i)} N_C^{(i)} v_{AC} + 2N_B^{(i)} N_C^{(i)} v_{BC} \\ & - kT \sum_{i=1}^2 \left[N_i (\ln N_i - 1) - N_A^{(i)} (\ln N_A^{(i)} - 1) \right. \\ & \left. - N_B^{(i)} (\ln N_B^{(i)} - 1) - N_C^{(i)} (\ln N_C^{(i)} - 1) \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь v_{CC} — энергия взаимодействия пары ближайших соседей в кристалле $C-C$, z — координационное число решетки, N — полное число атомов C . Для фононной части свободной энергии используем известное высокотемпературное приближение [2]

$$F_2 = \frac{3}{2} N_0 kT \ln \frac{\hbar^2 \overline{\omega^2}}{(kT)^2}, \quad (3)$$

где N_0 — число частиц в кристалле, $\overline{\omega^2}$ — среднее значение по спектру квадрата частоты.

В нашем случае (3) дает

$$\begin{aligned} F_2 = & \frac{3}{2} kT (N - N_C^{(1)} - N_C^{(2)}) \ln \frac{\hbar^2 \overline{\omega_C^2}}{(kT)^2} \\ & + \frac{3}{2} kT \sum_{i=1}^2 N_i \ln \frac{\hbar^2 \overline{\omega_i^2}}{(kT)^2}. \quad (4) \end{aligned}$$

В этой формуле $\overline{\omega_C^2}$ и $\overline{\omega_i^2}$ — соответственно средние по спектру квадраты частот кристалла C и i -й фазы сплава $A-B-C$.

Для расчета последней величины воспользуемся изотопическим приближением, полагая силовые константы упругого взаимодействия атомов сплава $A-B-C$ не зависящими от состава. Согласно [3], в этом случае колебания атомов в сплаве можно описать, считая, что на узлах находятся эффективные атомы с массами \bar{m} , равными

$$\left(\sum_{\alpha} c_{\alpha} / m_{\alpha} \right)^{-1},$$

где m_{α} и c_{α} — масса и концентрация атомов α в сплаве.

С другой стороны, $\overline{\omega^2} = (1/2)A$ [2], где m — масса атома кристалла; A — величина, выражающаяся через параметры упругой связи. Поскольку в изотопическом приближении A не зависит от состава, а $m = \bar{m}$, сразу же получаем для $\overline{\omega_i^2}$

$$\overline{\omega_i^2} = c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2} + c_C^{(i)} \overline{\omega_C^2}. \quad (5)$$

В качестве термодинамических переменных возьмем величины $N_{\alpha}^{(i)}$. Они подчиняются двум очевидным

условиям

$$\sum_{i=1}^2 N_A^{(i)} = N_A, \quad \sum_{i=1}^2 N_B^{(i)} = N_B, \quad (6)$$

где N_α ($\alpha = A, B$) — полное число атомов сорта α в системе.

В этом случае равновесные значения $N_\alpha^{(i)}$ находятся из условия экстремума функции

$$\Phi = F + \lambda_1 \left(N_A - \sum_{i=1}^2 N_A^{(i)} \right) + \lambda_2 \left(N_B - \sum_{i=1}^2 N_B^{(i)} \right), \quad (7)$$

где λ_1, λ_2 — множители Лагранжа.

Уравнения равновесия имеют вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_\alpha^{(i)}} = 0; \quad \alpha = A, B, C; \quad i = 1, 2, \quad (8)$$

откуда с учетом (6) можно в принципе определить равновесные значения $N_C^{(i)}$, а затем и растворимость

$$R = \frac{N_C^{(1)} + N_C^{(2)}}{N_1 + N_2}. \quad (9)$$

Запишем уравнения, получающиеся при дифференцировании Φ по $N_C^{(i)}$

$$\begin{aligned} & \frac{z}{2} \left(v_{CC} + c_A^{(i)2} v_{AA} + c_B^{(i)2} v_{BB} + 2c_A^{(i)} c_B^{(i)} v_{AB} \right. \\ & \left. + c_C^{(i)2} v_{CC} + 2c_A^{(i)} c_C^{(i)} v_{AC} + 2c_B^{(i)} c_C^{(i)} v_{BC} \right) \\ & - z \left(c_C^{(i)} v_{CC} + c_A^{(i)} v_{AC} + c_B^{(i)} v_{BC} \right) \\ & + kT \ln c_C^{(i)} - \frac{3}{2} kT \ln \frac{\hbar^2 \overline{\omega_C^2}}{(kT)^2} + \frac{3}{2} kT \\ & \times \ln \frac{\hbar^2 (c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2} + c_C^{(i)} \overline{\omega_C^2})}{(kT)^2} + \frac{3}{2} kT \\ & \times \ln \frac{\overline{\omega_C^2} - (c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2} + c_C^{(i)} \overline{\omega_C^2})}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2} + c_C^{(i)} \overline{\omega_C^2}} = 0; \\ & i = 1, 2. \end{aligned} \quad (10)$$

Поскольку рассматривается случай малой растворимости $c_C^{(i)} \ll 1$, то получаем решение (10), опустив в них все слагаемые по $c_C^{(i)}$, кроме логарифмических. В результате имеем

$$\begin{aligned} c_C^{(i)} &= \left(\frac{\overline{\omega_C^2}}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2}} \right)^{-\frac{3}{2}} \\ & \times \exp \left\{ \frac{3}{2} \frac{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2} - \overline{\omega_C^2}}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2}} \right\} \exp \left(-\frac{z E_i}{2kT} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} E_i &= c_A^{(i)2} v_{AA} + c_B^{(i)2} v_{BB} + 2c_A^{(i)} c_B^{(i)} v_{AB} \\ & + v_{CC} - 2c_A^{(i)} v_{AC} - 2c_B^{(i)} v_{BC}. \end{aligned} \quad (12)$$

Выражение (11) упрощается при $\overline{\omega_A^2} \approx \overline{\omega_B^2}$, т.е. при близких значениях масс атомов A и B . Полагая $\overline{\omega_A^2} = \overline{\omega_B^2} = \overline{\omega^2}$, вместо (11) получаем

$$c_C^{(i)} = \left(\frac{\overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{3}{2} \frac{\overline{\omega^2} - \overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right) \exp \left(-\frac{z E_i}{kT} \right). \quad (13)$$

Из (11) видно, что учет влияния растворенных атомов на концентрации компонент A и B в фазах дает малую добавку к $c_C^{(i)}$. Поэтому расчет $c_C^{(i)}$ ($i = 1, 2$) будет проведен в нулевом по $c_C^{(i)}$ приближении, но с учетом влияния фононного вклада.

Уравнения, получаемые дифференцированием Φ по $N_A^{(i)}$ и $N_B^{(i)}$ в пренебрежении членами, содержащими $N_C^{(i)}$, имеют вид

$$\begin{aligned} & \frac{z}{2} \left(c_A^{(i)2} v_{AA} + c_B^{(i)2} v_{BB} + 2c_A^{(i)} c_B^{(i)} v_{AB} \right) \\ & - z \left(c_A^{(i)} v_{AA} + c_B^{(i)} v_{AB} \right) - \lambda_1 + kT \ln c_A^{(i)} \\ & + \frac{3}{2} kT \ln \frac{\hbar^2 (c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2})}{(kT)^2} \\ & + \frac{3}{2} kT \frac{(\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}) c_B^{(i)}}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2}} = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \frac{z}{2} \left(c_A^{(i)2} v_{AA} + c_B^{(i)2} v_{BB} + 2c_A^{(i)} c_B^{(i)} v_{AB} \right) \\ & - z \left(c_B^{(i)} v_{BB} + c_A^{(i)} v_{AB} \right) - \lambda_2 + kT \ln c_B^{(i)} \\ & + \frac{3}{2} kT \ln \frac{\hbar^2 (c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2})}{(kT)^2} \\ & - \frac{3}{2} kT \frac{(\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}) c_A^{(i)}}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2}} = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Если опустить в этих уравнениях два последних слагаемых, то они превращаются в известные уравнения теории распада, не учитывающей влияние упругих колебаний атомов [4]. Вычитая (15) из (14), получаем

$$\begin{aligned} & z \left(v_{AB} - v_{BB} - c_A^{(i)} w \right) + kT \ln \frac{1 - c_A^{(i)}}{c_A^{(i)}} \\ & + \lambda_1 - \lambda_2 - \frac{3}{2} kT \ln \frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{c_A^{(i)} \overline{\omega_A^2} + c_B^{(i)} \overline{\omega_B^2}} = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

$w = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$ — энергия упорядочения; в распавающихся сплавах $w < 0$.

Считая разность $\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}$ малой, последнее слагаемое в (16) можно представить в виде

$$-\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right) + \frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2 c_A^{(i)}. \quad (17)$$

Подставляя это в (16) и вычитая из полученного равенства, взятого при $i = 2$, соответствующее равенство при $i = 1$, получаем

$$-z w' (c_A^{(1)} - c_A^{(2)}) + kT \ln \frac{(1 - c_A^{(1)}) c_A^{(2)}}{c_A^{(1)} (1 - c_A^{(2)})} = 0, \quad (18)$$

где

$$w' = w - \frac{3kT}{z} \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2. \quad (19)$$

Уравнение (18) имеет точно такую же форму, как и уравнение статического варианта теории распада [4] с заменой w на w' . Следовательно, можно ввести параметр распада $\mu = c_A^{(1)} - c_A^{(2)}$, уравнение для которого имеет вид

$$2 \ln \frac{1 - \mu}{1 + \mu} = \left[\frac{z w}{kT} - \frac{3}{2} \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2 \right] \mu. \quad (20)$$

Исследуем изменение формы кривой распада за счет упругих колебаний.

Вблизи эквиатомного состава исходного состояния μ мал; раскладывая левую часть (20) в ряд по степеням μ , находим для температуры купола кривой распада

$$T_0 = - \frac{z w}{2k \left[2 - \frac{3}{z} \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2 \right]}. \quad (21)$$

Таким образом, учет упругих колебаний атомов приводит к повышению максимальной температуры распада.

Далее вычислим изменения ширины двухфазной области. Полагая $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$ ($\Delta\mu \ll \mu_0$), где μ_0 — параметр распада в статическом варианте, из (20) находим

$$\Delta\mu = \frac{\frac{3}{2z} \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2 \mu_0}{\frac{2}{1 - \mu_0} + \frac{z w}{2kT}}, \quad (22)$$

что дает вблизи T_0

$$\Delta\mu = \frac{3}{2z} \left(\frac{\overline{\omega_A^2} - \overline{\omega_B^2}}{\overline{\omega_B^2}} \right)^2 \mu_0, \quad (23)$$

т.е. происходит расширение области двухфазных состояний.

Ниже температуры распада

$$c_A^{(1)} = \frac{1 + \mu}{2}, \quad c_A^{(2)} = \frac{1 - \mu}{2}, \quad (24)$$

соответственно

$$N_1 = \frac{2c_A - 1 + \mu}{2\mu} \bar{N}, \quad N_2 = \frac{1 + \mu - 2c_A}{2\mu} \bar{N}, \quad (25)$$

где $\bar{N} = N_A + N_B$.

Формулы (24) и (25) позволяют записать выражения для чисел атомов C , растворившихся соответственно в первой и второй фазах

$$N_C^{(1)} = \bar{N} \frac{2c_A - 1 + \mu}{2\mu} \left(\frac{\overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{3}{2} \frac{\overline{\omega^2} - \overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right) \times \exp \left(- \frac{z}{2kT} \left(E_0 - \frac{w\mu^2}{4} + \frac{\mu}{2} E_1 \right) \right), \quad (26)$$

$$N_C^{(2)} = \bar{N} \frac{1 + \mu - 2c_A}{2\mu} \left(\frac{\overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{\overline{\omega^2} - \overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right) \times \exp \left(- \frac{z}{2kT} \left(E_0 - \frac{w\mu^2}{4} - \frac{\mu}{2} E_1 \right) \right). \quad (27)$$

Здесь

$$E_0 = \frac{1}{4} (v_{AA} + v_{BB} + 2v_{AB}) + v'_{CC} - v_{AC} - v_{BC}, \quad (28)$$

$$E_1 = v_{AA} + 2v_{BC} - v_{BB} - 2v_{AC}. \quad (29)$$

Нетрудно показать, что $E_1 = w_{BC} - w_{AC}$, где w_{BC} и w_{AC} — энергии упорядоченных систем $B-C$ и $A-C$. Подставляя найденные выражения для $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$ в формулу (10), получаем следующее выражение для растворимости:

$$R = R_0 \exp \left(\frac{z w \mu^2}{8kT} \right) \left\{ \operatorname{ch} \left(\frac{z E_1 \mu}{4kT} \right) + \frac{1 - 2c_A}{\mu} \operatorname{sh} \left(\frac{z E_1 \mu}{4kT} \right) \right\}, \quad (30)$$

где

$$R_0 = \left(\frac{\overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{3}{2} \frac{\overline{\omega^2} - \overline{\omega_C^2}}{\overline{\omega^2}} \right) \exp \left(- \frac{z E_0}{2kT} \right). \quad (31)$$

Легко показать прямым расчетом, что R_0 есть растворимость в однофазном состоянии в сплаве эквиатомного состава.

Рассмотрим поведение растворимости в отдельных частных случаях. В сплаве эквиатомного состава ($c_A = 0.5$)

$$R = R_0 \exp \left(\frac{z w \mu^2}{8kT} \right) \operatorname{ch} \left(\frac{z E_1 \mu}{4kT} \right). \quad (32)$$

Вблизи температуры распада T_0 , т.е. при малых μ , из (32) получаем

$$R = R_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{E_1^2}{w^2} - 1 \right) \mu^2 \right]. \quad (33)$$

Как видим, изменение растворимости при распаде определяется соотношением между энергиями E_1 и w : при $|E_1/w| > 1$ растворимость при распаде возрастает, а при $|E_1/w| < 1$ уменьшается.

Далее исследуем, как изменяется растворимость при распаде сплава, состав которого отличен от стехиометрического. Минимальная ширина двухфазной области в сплаве с $c_A \neq 0.5$ равна

$$\mu_0 = 2c_A - 1. \quad (34)$$

В однофазном состоянии растворимость в таком сплаве равна

$$R' = R_0 \exp\left(\frac{z(w\mu_0 - 2E_1)\mu_0}{8kT}\right). \quad (35)$$

Из (30) и (35) следует, что отношение растворимостей в двухфазном и однофазном состояниях можно записать в виде

$$\begin{aligned} r = \frac{R}{R'} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{zw}{8kT}(\mu^2 - \mu_0^2)\right] \\ \times \left\{ \left(1 - \frac{\mu_0}{\mu}\right) \exp\left(\frac{zE_1(\mu_0 + \mu)}{4kT}\right) \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{\mu_0}{\mu}\right) \exp\left(\frac{zE_1}{4kT}(\mu_0 - \mu)\right) \right\}. \quad (36) \end{aligned}$$

При переходе в двухфазное состояние μ_0 изменяется на $(-\delta c_A)$, где $(-\delta c_A)$ — изменение концентрации компонента A в первой фазе ($\delta c_A > 0$). Вблизи температуры распада $\delta c_A \ll 1$. Тогда, раскладывая правую часть (36) в ряд по δc_A и сохраняя в нем только члены первого порядка малости, получим

$$z = 1 + \left\{ 1 - \frac{zw}{2kT}\mu_0 + \frac{zE_1}{2kT} - \exp\left(\frac{zE_1\mu_0}{2kT}\right) \right\} \delta c_A. \quad (37)$$

Вблизи малости δc_A в (37) можно заменить T на температуру распада T_p сплава состава c_A , равную, согласно (20),

$$T_p = \frac{2w\mu_0}{2 \ln \frac{1-\mu_0}{1+\mu_0}}, \quad (38)$$

что окончательно дает

$$\begin{aligned} r = 1 + \left\{ 1 - \frac{1}{\mu_0} \ln \frac{1-\mu_0}{1+\mu_0} \left(1 - \frac{E_1}{w}\right) \right. \\ \left. - \exp\left(\frac{E_1}{w} \ln \frac{1-\mu_0}{1+\mu_0}\right) \right\} \delta c_A. \quad (39) \end{aligned}$$

Выражение (37) существенно упрощается при $E_1/w \ll 1$. В этом случае

$$r = 1 + \frac{1}{\mu_0} \ln \frac{1-\mu_0}{1+\mu_0} \delta c_A, \quad (40)$$

откуда следует, что при распаде должно происходить увеличение растворимости.

Существуют бинарные системы, образующие непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах и распадающихся на две фазы при понижении температуры с куполообразной кривой распада (Au–Ni, Au–Pt, Ir–Pd, Ir–Pt, W–Cr) [5]. Насколько нам известно, в настоящее время нет экспериментальных результатов исследования растворимости примесей замещения в двухфазном состоянии этих систем. Проведение соответствующих экспериментов позволило бы сравнить полученные в данной работе результаты с опытом.

Список литературы

- [1] Матыцина З.А., Милан М.И. Теория растворимости примесей в упорядоченных фазах. Изд-во ДГУ, 1991. 179 с.
- [2] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ФМ. М.; Л., 1962. 311 с.
- [3] Машаров С.И. // ФММ. 1964. Т. 17 (2). С. 176–183.
- [4] Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 458 с.
- [5] Вул А.Е., Каган И.К. Двойные металлические системы. Т. III. М.: Наука, 1976. 814 с.