

Энергия сублимации бинарного сплава с учетом влияния состава сплава на межатомные взаимодействия

Халиков А.Р.^{1,†}, Искандаров А.М.²

[†]khalikov.albert.r@gmail.com

¹Уфимский государственный авиационный университет, ул. К.Маркса 12, 450000 Уфа

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

Influence of composition on the energy of binary alloys in the disordered state and after annealing

A.P. Khalikov¹, A.M. Iskandarov²

¹Ufa State Aviation Technical University, K.Marksa St. 12, 450000 Ufa

²Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Предлагается алгоритм описания энергии сплава состава A_nB_m в модели твердых сфер и парных межатомных взаимодействий в полностью разупорядоченном состоянии и в состоянии после отжига, как функции состава сплава для различных значений энергий парных связей. Применение алгоритма иллюстрируется на примере ГЦК решетки при учете межатомных взаимодействий в первых двух координационных сферах.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, бинарный сплав, упорядоченный сплав.

We offer an algorithm of energy calculation of A_nB_m binary alloy as the function of its composition in disordered state and after annealing using the rigid sphere approximation and pair interatomic potentials to describe interactions between atoms. As an example of application of this algorithm we consider alloys based on the fcc lattice and take into account interatomic interactions up to the second coordination sphere.

Keywords: crystal lattice, binary alloy, ordered alloy.

1. Введение

Вопросам упорядочивания сплавов, создания структур с заранее заданными физическими и механическими свойствами, прогнозу диаграмм состояния уделяется большое внимание, поскольку они представляют как чисто научный, так и прикладной интерес. Если бы можно было достаточно точно описать аналитическими функциями силы межатомной связи и их перераспределение при взаимодействии компонентов, то вопрос расчета диаграмм состояния металлических систем был бы в общих чертах решен.

В решении таких задач существенную помощь могут оказать методы компьютерного моделирования. В литературе представлено большое количество работ по теории упорядочивающихся сплавов и моделированию фазовых диаграмм, где обсуждаются, типы и кинетика фазовых переходов порядок-беспорядок, описываются структурные и энергетические характеристики дефектов, приводится расчет стехиометрии и температур фазовых переходов [1-8].

В данной работе решается задача определения влияния стехиометрии на энергии бинарных сплавов для ГЦК структур состава A_nB_m в полностью разупорядоченном состоянии и после отжига.

2. Постановка задачи

Решим следующую задачу.

Заданы:

- стехиометрический состав сплава. В данной работе рассматривается сплав A_nB_m , где n меняется от 0 до 100 и $m=100-n$.

- тип решетки. В данной работе изучается сплав на основе ГЦК решетки.

- число координационных сфер межатомного взаимодействия, I . В данной работе $I=2$.

Ставится следующая задача:

Определить энергию сплава в полностью разупорядоченном состоянии и в состоянии после отжига, как функцию стехиометрического состава сплава для различных энергий парных связей.

3. Общие соотношения и описание механизма диффузии

Результаты данного раздела справедливы для бинарной структуры состава $A_n B_m$, заданной на решетке любого типа и любой размерности [9-11].

Пусть атомы сортов A и B располагаются в узлах решетки у которой на i -й координационной сфере имеется N_i атомов. Концентрации атомов сортов A и B равны, соответственно,

$$c_A = \frac{n}{n+m}, \quad c_B = \frac{m}{n+m}. \quad (1)$$

Через p_{AB} обозначим вероятность того, что на i -й координационной сфере атома сорта A находится атом сорта B . В бинарной структуре $A_n B_m$ существуют следующие связи между вероятностями $p_{AA}^{(i)}$, $p_{BB}^{(i)}$, $p_{AB}^{(i)}$ и $p_{BA}^{(i)}$:

$$\begin{aligned} p_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} &= 1, \quad p_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} = 1, \\ c_A (p_{AA}^{(i)} - c_A) &= c_B (p_{BB}^{(i)} - c_B). \end{aligned} \quad (2)$$

Обозначим через $\varphi_{AB}^{(i)}$ энергию связи пары атомов сортов A и B , расположенных на расстоянии равном радиусу i -й координационной сферы.

Потенциальная энергия структуры в расчете на один атом, при учете взаимодействия атомов в I первых координационных сферах, запишется в виде

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} & \left(c_A p_{AA}^{(i)} \varphi_{AA}^{(i)} + c_A p_{AB}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + \right. \\ & \left. + c_B p_{BA}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + c_B p_{BB}^{(i)} \varphi_{BB}^{(i)} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Энергия полностью разупорядоченного состояния структуры определяется выражением (3) для

$$p_{AA}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = c_A, \quad p_{BB}^{(i)} = p_{AB}^{(i)} = c_B,$$

что дает

$$\begin{aligned} E_{disord} = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} & \left(c_A^2 \varphi_{AA}^{(i)} + \right. \\ & \left. + c_B^2 \varphi_{BB}^{(i)} + 2c_A c_B \varphi_{AB}^{(i)} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Выберем энергию E_{disord} в качестве точки отсчета, и будем характеризовать энергию любой структуры разностью

$$\Delta E = E - E_{disord} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I N_i \alpha_i \omega_i, \quad (5)$$

где введены параметры ближнего порядка

$$\alpha_i = c_A (p_{AA}^{(i)} - c_A), \quad (6)$$

и энергии упорядочения

$$\omega_i = \varphi_{AA}^{(i)} + \varphi_{BB}^{(i)} - 2\varphi_{AB}^{(i)}. \quad (7)$$

При выводе соотношений (4-7) мы воспользовались соотношениями (1-2) и тем фактом, что $c_A + c_B = 1$.

Как видим из (5), энергия рассматриваемой структуры однозначно определяется координационными числами N_i , энергиями упорядочения $\omega_i^{(i)}$, а также параметрами α_i , которые, по сути, являются параметрами ближнего порядка Каули.

Легко дать оценку диапазона изменения параметров порядка α_i . В самом деле, вероятность может изменяться в диапазоне $0 \leq p_{AA} \leq 1$, тогда из (6) получаем $-c_A^2 \leq \alpha_i \leq c_A(1 - c_A)$. В действительности, данная оценка не учитывает некоторых ограничений, которые накладываются на вероятности $p_{AA}^{(i)}$ в различных координационных и, поэтому, действительные границы изменения параметров порядка α_i могут оказаться более узкими.

Пусть атомы сплава располагаются в узлах решетки, у которой на i -й координационной сфере имеется N_i атомов. Числа N_i также называют координационными числами. Принимается, что диффузия в сплаве осуществляется по вакансионному механизму. Элементарным актом диффузии считается переход одного из атомов, окружающих вакансию, на её место. Предполагается, что любой атом из первых K координационных сфер имеет возможность занять место вакансии, и число таких атомов равно

$$M = \sum_{k=1}^K N_k,$$

где N_k - координационные числа. Каждому из M атомов приписывается вероятность p_m занять место вакансии в элементарном акте диффузии, так, что

$$\sum_{m=1}^M p_m = 1.$$

С этой целью, вычисляется изменение энергии сплава ΔU_m , связанное с переходом атома на вакантное место и, для заданной температуры сплава T , вероятности определяются следующим образом

$$p_m = \frac{P_m}{\sum_{m=1}^M P_m}, \quad (7)$$

где

$$P_m = \exp\left(-\frac{\Delta U_m}{kT}\right), \quad (8)$$

и k - постоянная Больцмана [9,11].

4. Энергетические состояния сплавов $A_n B_m$ на основе ГЦК решетки

Энергия сплава задает обратную величину температуры плавления на диаграммах состояния, а именно линию солидуса. В рамках рассматриваемой модели энергия

сплава в (5) неявно зависит от энергий парных взаимодействий, поэтому для построения диаграмм состояния, наиболее приближенных к экспериментальным данным, необходимо точно задать энергии парных связей [10].

Рассмотрим случай, когда энергия связи между атомами одного сорта на обеих сферах не изменяется с изменением концентрации, а энергия связи между атомами сорта A и B меняется по линейному закону в зависимости от концентрации атомов сорта B . В качестве примера выберем шесть наборов энергий парных взаимодействий (рис. 1). При построении диаграмм в расчетах использовали допущение $\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)}$. В реальной кристаллической решетке энергии отличатся на определенную величину это связано с тем, что расстояние между центрами координационных сфер разное, на второй больше чем на первой. В данной работе используется равное значение энергий связи пар атомов при расчетах E_0 и E_1 . Для всех вариантов $\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)} = \varphi_{AA}^{(1,2)} = 0,04$, $\varphi_{BB}^{(1)} = \varphi_{BB}^{(2)} = \varphi_{BB}^{(1,2)} = 0,07$, энергии $\varphi_{AB}^{(1)} = \varphi_{AB}^{(2)} = \varphi_{AB}^{(1,2)}$ взаимодействия атомов разного типа заданы выражениями:

$$1 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,1 - n \cdot 0,0002, \quad 2 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,1 - n \cdot 0,0005,$$

$$3 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,1 - n \cdot 0,0009, \quad 4 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,06 - n \cdot 0,0001,$$

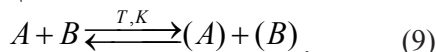
$$5 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,06 - n \cdot 0,0005, \quad 6 \varphi_{AB}^{(1,2)} = 0,03 - n \cdot 0,0001,$$

где n – концентрация компонента B .

На рис. 2 показаны энергии сплава в полностью разупорядоченном состоянии, E_0 , и в состоянии после отжига, E_1 , в зависимости от концентрации n для случая $1 \varphi_{AB}^{(1,2)}$.

Заданные энергии связи пары атомов равны $\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)} = 0,04$, $\varphi_{BB}^{(1)} = \varphi_{BB}^{(2)} = 0,07$ и $\varphi_{AB}^{(1)} = \varphi_{AB}^{(2)} = 0,1 - n \cdot 0,0002$. На рис. 1 видно, что на всем интервале концентрации n энергии связей $\varphi_{AB}^{(1,2)}$ всегда больше $\varphi_{AA}^{(1,2)}$ и $\varphi_{BB}^{(1,2)}$. Это означает, что энергия связи $A-B$ всегда выше энергии связи атомов одного сорта, что приводит к энергетической выгоде образования связей между атомами одного сорта. Данный вид структуры во всем интервале концентрации компонента B можно охарактеризовать как доэвтектическую эвтектическую и заэвтектическую структуру, так как только на двойных диаграммах состояния металлических систем конгруэнтного типа могут быть реализованные энергии связей пар атомов [12].

Можно говорить о том, что в системе протекают эвтектические реакции:



Энергетический максимум кривой E_1 (рис. 2) достигается при $n \approx 10\%$ (at), что соответствует реакции (9).

Рис. 3. соответствует энергиям связей, заданным параметрами $\varphi_{AA}^{(1,2)}$, $\varphi_{BB}^{(1,2)}$, $2 \varphi_{AB}^{(1,2)}$ (рис.1).

Заданные энергии связи пары атомов ($1 \leq n \leq 60$) формируют структуру, в которой энергия связи $A-B$ всегда

выше энергии связи атомов одного сорта, при этом возможно образование промежуточной фазы при $n \approx 60\%$ компонента B (так как при этом значении n линия $2 \varphi_{AB}^{(1,2)}$ пересекает $\varphi_{BB}^{(1,2)}$ компонента B на рис. 1). Такие возникновения фаз типичны для диаграмм состояния систем с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами.

Можно говорить о том, что в системе протекают реакции (10)-(12):

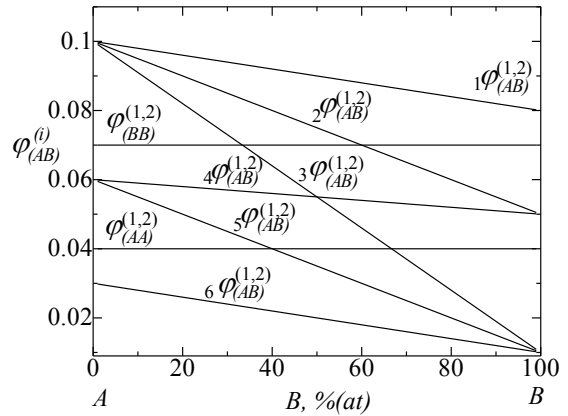
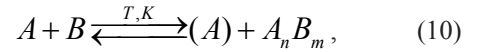
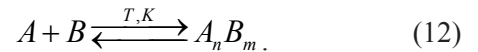
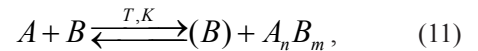


Рис. 1. Изменение энергии связи пары атомов в зависимости от концентрации



Аналогична ситуация в третьем случае, когда линия $3 \varphi_{AB}^{(1,2)}$ пересекает как $\varphi_{BB}^{(1,2)}$ так и $\varphi_{AA}^{(1,2)}$ (рис.1) и можно говорить об образовании двух промежуточных фаз. Энергии E_0 и E_1 как функции концентрации n представлены на рис. 4.

Заданные энергии связи пары атомов ($1 \leq n \leq 33$) формируют структуру, в которой энергия связи $A-B$ всегда выше энергии связи атомов одного сорта при этом воз-

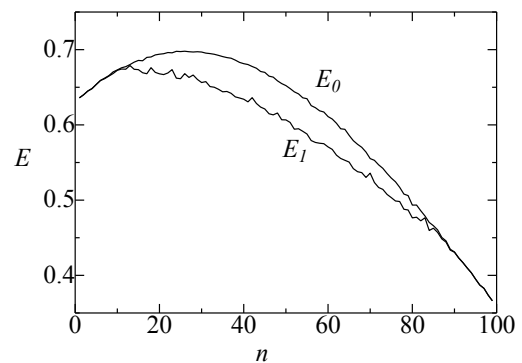
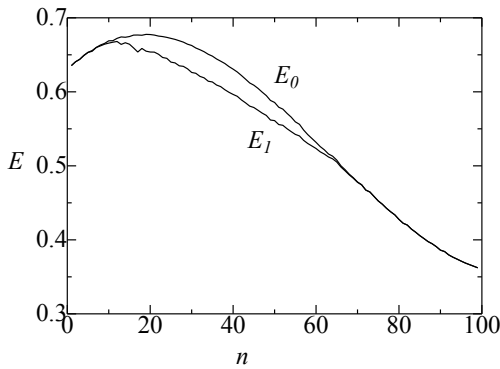


Рис. 2. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации n для варианта $1 \varphi_{AB}^{(1,2)}$



можно образование промежуточной фазы при $n \approx 33\%$
Рис. 3. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации n для варианта $2\varphi_{AB}^{(1,2)}$

и $n \approx 66\%$. Такие возникновения фаз типичны для диаграмм состояния систем с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами.

Для четвертого набора параметров линия $4\varphi_{AB}^{(1,2)}$ не пересекает $\varphi_{BB}^{(1,2)}$ и $\varphi_{AA}^{(1,2)}$ и расположена между ними (рис.1). Характерный для этого случая вид структуры можно охарактеризовать с помощью вырожденной эвтектической системы. Эвтектическая точка не может совпадать с точкой плавления легкоплавкого компонента, но обе точки могут располагаться очень близко друг к другу и по концентрации и по температуре. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации для вырожденной эвтектической системы представлены рис. 5.

В пятом случае линия $5\varphi_{AB}^{(1,2)}$ пересекает $\varphi_{AA}^{(1,2)}$ (рис. 1) и поэтому можно говорить об образовании промежуточной фазы на $n \approx 40\%$ компонента B. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации представлены на рис. 6. Заданные энергии парных связей формируют структуру, в которой состав A не смешивается с B. Такие возникновения фаз типичны для диаграмм состояния систем с метатектическим равновесием.

Рассмотрим последний случай, когда кривая $6\varphi_{AB}^{(1,2)}$ расположена ниже кривых $\varphi_{BB}^{(1,2)}$ и $\varphi_{AA}^{(1,2)}$ (рис. 1). Заданные энергии связи пары атомов формируют структуру, в которой состав A полностью растворяется в сорте B. Структура такого взаимодействия схожа, с шахматной структурой ГЦК решетки. Минимум энергии приходится на $n \approx 75\%$ (ат) концентрации атомов сорта B с формированием соединения A_nB_m , что в свою очередь показывает высокую температуру плавления при аналогичной

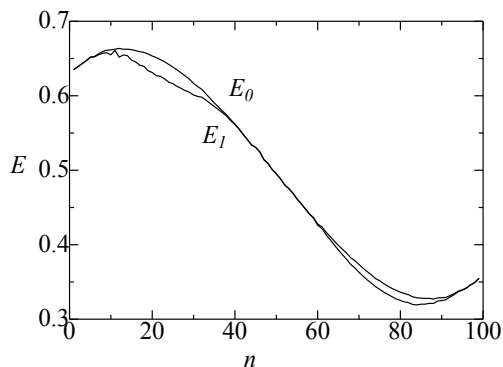


Рис. 4. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации n для варианта $3\varphi_{AB}^{(1,2)}$

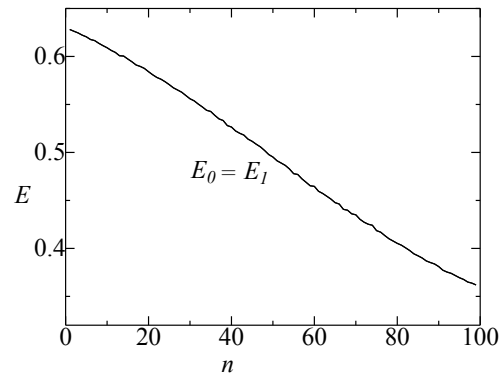


Рис. 5. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации n для варианта $4\varphi_{AB}^{(1,2)}$

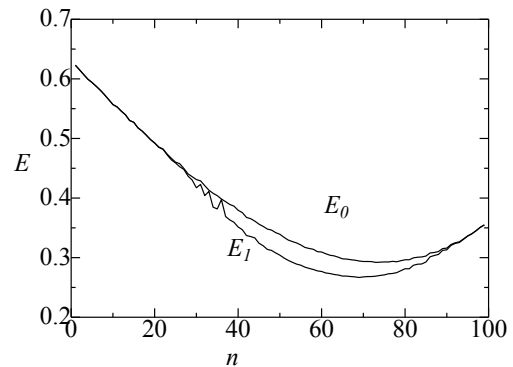


Рис. 6. Значения E_0 и E_1 в зависимости от концентрации n для варианта $6\varphi_{AB}^{(1,2)}$

структуре. Можно говорить о том, что в системе протекают реакции (12).

5. Обсуждение результатов и выводы

На основе компьютерного моделирования были описаны энергетические состояния, реализуемые в сплавах стехиометрического состава A_nB_m на основе ГЦК решетки, в зависимости от концентрации компонентов.

С усилением связи между атомами одного сорта и ослабления связи между атомами разного сорта происходит переход от полной инертности компонентов к взаимной растворимости и образованию эвтектики.

На рис. 2 при указанных энергиях связей атомов формируется структура эвтектического типа с характерными для данной модели диаграммами состояния конгруэнтного типа. При изменении энергии $2\varphi_{AB}^{(1,2)}$ происходит образование промежуточной фазы при $n \approx 60\%$ компонента B, что в свою очередь приводит к эволюции диаграммы состояния от конгруэнтного типа к системе с инконгруэнтно плавящейся промежуточной фазой (рис. 3) и к образованию двух промежуточных фаз (рис.4). Понижение энергии связи пары атомов (линия $4\varphi_{AB}^{(1,2)}$) приводит к вырожденной эвтектической системы. При понижении энергии связи пары атомов $5\varphi_{AB}^{(1,2)}$ возможно образование диаграмм состояния систем с метатектическим равновесием. Дальнейшее уменьшение энергии связи пары атомов $6\varphi_{AB}^{(1,2)}$ ведет к эволюции диаграммы состояния в которой состав A полностью растворяется в сорте B. В этом случае энергии связей атомов разных

сортов на первой и второй координационной сфере энергий связи атомов одного сорта на соответствующих сферах, в результате чего происходит полная растворимость компонентов. Такой вид взаимодействия относится к диаграммам состояния металлических систем с неограниченной растворимостью компонентов (рис.6). Данный вывод справедлив для сплавов стехиометрии A_nB_m на ГЦК решетке.

Предложенная модель будет использоваться для изучения кинетики упорядочения и для прогноза структур в заранее определенной области фазовой диаграммы в работах, публикация которых планируется в будущем.

Литература

1. A.G. Khachaturyan, Theory of Phase Transformations and Structure of Solid Solutions, Moscow: Nauka, 1974 (in Russian). [А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. 384с.]
2. A.A. Smirnov, Molecular-Kinetic Theory of Metals, Moscow: Nauka, 1966 (in Russian). [А. А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1966, 488с.]
3. S.V. Starenchenko, E.V. Kozlov, V.A. Starenchenko, Features of thermal phase order-disorder transition in alloys with superstructures $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$, Tomsk: NTL, 2007 (in Russian). [С.В. Старенченко, Э.В. Козлов, В.А. Старенченко. Закономерности термического фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$. – Томск: Изд-во научно-технической литературы, 2007. 268с.]
4. S.V. Dmitriev, M.D. Starostenkov, A.N. Zhdanov, Crystallogometrical analysis of defects in metals and alloys, Barnaul, 1996 (in Russian). [С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков, А.Н. Жданов. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах. – Барнаул: Изд-во «АлтГТУ», 1995. 256с.]
5. N.M. Matveeva, E.V. Kozlov, Ordered phases in metallic systems, Moscow: Nauka, 1989 (in Russian). [Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. 247с.]
6. A.I. Potekaev, A.A. Klopotov, E.V. Kozlov, V.V. Kulagina, Low-Stability, Pretransitional structures in Titanium Nickelide, Tomsk: NTL, 2004 (in Russian). [А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, Э.В. Козлов, В.В. Кулагина. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана – Томск: Изд-во «НТЛ», 2004. – 296с.]
7. S.V. Dmitriev, E.V. Kozlov, N.V. Lomskikh, M.D. Starostenkov, Russian Physics Journal 3, 73 (1997) (in Russian). [С.В. Дмитриев, Э.В. Козлов, Н.В. Ломских, М.Д. Старостенков. Изв. вузов. Физика №3, 73 (1997).]
8. O.V. Andrukhova, E.V. Kozlov, S.V. Dmitriev, M.D. Starostenkov, Phys. Solid State, 39(8) (1997) (in Russian). [О.В. Андрухова, Э.В. Козлов, С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков. ФТТ 39(8) 1456 (1997).]
9. A.A. Kistanov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev, Fundamental Problems and Modern Technologies of Materials Science, 8(1), 46 (2011) (in Russian). [А.А. Кистанов, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 8(1) 46 (2011).]
10. A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev, Fundamental Problems and Modern Technologies of Materials Science, 8(2), 44 (2011) (in Russian). [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 8(2) 44 (2011).]
11. A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev, Fundamental Problems and Modern Technologies of Materials Science, 7(3), 78 (2010) (in Russian). [А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения 7(3) 78 (2010)].
12. A.R. Khalikov, Problems of Materials Science, 2, 25 (2010) (in Russian). [А.Р. Халиков. Вопросы материаловедения №2, 25 (2010).]