

PACS: 75.30.Kz

Ю.В. Шерстенников

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА БИНОДАЛИ ПРИ НАЛИЧИИ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ

Днепропетровский государственный финансово-экономический институт
49083, г. Днепропетровск, ул. Аржанова, 12

Статья поступила в редакцию 16 января 2003 года

Предложена феноменологическая теория для расчета критической концентрации и критической температуры расслоения бинарного сплава при высоком давлении. Расчеты выполнены для систем Ti–Mo, Zr–Nb, Ti–W, Ni–Au. Показано, что для этих систем критическая температура под давлением снижается.

1. Введение

Внешнее давление существенно влияет на свойства бинарных сплавов и их диаграммы состояний [1]. В [2, см. ссылки] отмечается, что внешнее давление заметно подавляет кинетику распада металлических сплавов Au–Ni, Al–Cu, Cu–Ag.

Экспериментальное исследование влияния давления на положение критической точки бинодали (вершины купола распада) для металлических сплавов затруднено. Это объясняется тем, что для металлических сплавов критическая температура T_0 имеет порядок 1000 К. Рентгенографически изучена [3] зависимость критической температуры возникновения двух фаз из однородной твердой смеси ^3He и ^4He от давления (в МПа) в интервале $3.01 < P < 4.28$. Получена линейная зависимость критической температуры расслоения от P :

$$d T_0/d P = -24 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

Аналогичные исследования выполнены для системы Si–Ge в интервале температур 200–400 К и в интервале давлений 10^5 – 10^{10} Па (см. [4]). Получена зависимость критической температуры расслоения от P :

$$d T_0/d P = 18 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

Для металлов известны следующие данные [1]:

– для температуры превращения белое олово–серое олово

$$d T_0/d P = -0.56 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1};$$

– для перехода α – γ -фаз в железе при температуре 1183 К

$$d T_0/d P = -98 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1};$$

– для полиморфного превращения в кобальте при 720 К из низкотемпературной гексагональной плотноупакованной ϵ -фазы в кубическую гранецентрированную α -фазу

$$d T_0/d P = 89 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1};$$

– для температуры эвтектики системы железо–углерод

$$d T_0/d P = -10 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}.$$

При исследовании системы Fe–Ni установлено, что внешнее давление увеличивает температурный диапазон стабильности более плотной, высокотемпературной аустенитной фазы γ за счет ОЦК-мартенситной фазы α' . Этот результат является частным случаем общего вывода, что внешнее давление стимулирует образование фаз с меньшими удельными объемами [5].

Для теоретического исследования свойств металлических систем под давлением применяются различные методы. При изучении полиморфного (ОЦК–ГЦК) перехода в щелочных металлах под давлением [6] и влияния давления на фазовую диаграмму системы Si–Ge [4] применялся псевдопотенциальный подход, т.е. выполнялись «первопринципные» расчеты. В [7] на основе эмпирической модели выполнен расчет фазовой P – T -диаграммы никеля при сверхвысоких давлениях. Большое количество работ по исследованию влияния высокого давления на упорядочение сплавов замещения выполнено в рамках полуфеноменологического подхода [8, а также ссылки в ней]. Этот же подход применен [2] для изучения влияния всестороннего давления на распад бинарных сплавов. В [8] и [2] фактически используется приближение Брэгга–Вильямса, соответствующее приближению регулярного твердого раствора. При исследовании фазового расслоения недостаток данного приближения состоит в том, что критическая точка бинодали при расчетах в этом приближении всегда соответствует концентрации $c = 0.5$. Для того чтобы расчетную критическую точку (c_0, T_0) бинодали в отсутствие внешнего давления можно было совместить с экспериментальной, необходимо выйти за рамки указанного приближения.

Целью настоящей работы является исследование влияния внешнего всестороннего давления на положение критической точки бинодали (c_0, T_0) .

2. Система уравнений для критической точки

Рассматривается бинарный распадающийся сплав замещения A – B . Сплав может иметь ГЦК- или ОЦК-решетку и находиться в двухфазном состоянии.

Термодинамический (ТД) потенциал i -й ($i = 1, 2$) фазы в расчете на один атом (при учете взаимодействия лишь ближайших соседей в решетке) запишем в виде

$$G(c_i) = \frac{z}{2}(v_{AB})_i^* - TS\zeta + PV_i, \quad (1)$$

где

$$\zeta = -\{c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln(1 - c_i)\},$$

$$(v_{AB})_i^* = (1 - c_i)v_{AA} + c_i v_{BB} + 2c_i(1 - c_i)[v_{AB}], \quad (2)$$

$$[v_{AB}] = v_{AB} - \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}). \quad (3)$$

Здесь c_i – концентрация компонента B в i -й фазе; v_{ab} – энергия взаимодействия атомов сорта a и b ($a, b = A, B$); T – температура в энергетических единицах; V_i – объем i -й фазы в расчете на атом. Выражения (2) и (3) являются удобным сокращением записи, поскольку в дальнейших формулах постоянно возникают конструкции, аналогичные правым частям формул (2) и (3). Индекс i в (2) принимает значения 1 и 2 соответственно для первой и второй фаз и 0 – для критической точки. Примем следующее соглашение. Если записано уравнение с малыми индексами $A_{ab} = Q_{ab}$, то это означает, что записано три уравнения: $A_{AA} = Q_{AA}$, $A_{BB} = Q_{BB}$ и $A_{AB} = Q_{AB}$. Запись $A_{aa} = Q_{aa}$ означает два уравнения: $A_{AA} = Q_{AA}$ и $A_{BB} = Q_{BB}$.

Поскольку мы считаем обе фазы, образующиеся в результате распада ($T < T_0$) неупорядоченными, то объем V_i вычисляем по правилу Вегарда (см. [9], с. 33):

$$V_i = (1 - c_i)V_A + c_i V_B, \quad (4)$$

где V_a – атомный объем компонента a .

ТД-потенциал (1) соответствует приближению регулярного твердого раствора [10]. Мы должны сделать такое обобщение модели (1), которое будет эффективным для интересующей нас непосредственной окрестности критической точки (c_0, T_0) . Следуя [11], концентрационную зависимость парных межатомных потенциалов для i -й фазы в окрестности критической точки представим в виде линейной по $(c_i - c_0)$ функции

$$v_{ab}^j = u_{ab}^j + C_{ab}(c_i - c_0), \quad (5)$$

где C_{ab} – коэффициенты разложения (энергетические параметры), которые считаются одинаковыми для обеих фаз. Замена парных межатомных потенциалов v_{ab} в модели (1) на v_{ab}^j , определенные согласно (5), означает выход за пределы модели регулярного твердого раствора. Потенциалы u_{ab}^j как функции среднего межатомного расстояния r_i в i -й фазе в гармоническом приближении есть

$$u_{ab}^j = u_{ab}^0 + R_{ab}(r_i - r_{ab})^2, \quad (6)$$

где R_{ab} – положительные константы; r_{ab} – расстояния между ближайшими атомами сортов a и b ; u_{ab}^0 – энергии парных взаимодействий, соответствующие равновесным расстояниям r_{AA} , r_{BB} в чистых металлах и r_{AB} – в сплаве с концентрацией, соответствующей критической точке c_0 . Расстояния r_i при наличии внешнего давления представим в виде

$$r_i = r_{i0}(1 - p), \quad (7)$$

где r_{i0} – расстояние между узлами средней решетки при $P = 0$, p – относительное сжатие (абсолютное сжатие – $r_{i0}p$). Рассматриваем давления, при которых p мало по сравнению с единицей.

Выражение (2) для однородной фазы теперь можно представить (опуская индекс i) в виде

$$(v_{AB})^* = (v_{AB}^0)^* - 2(R_{AB}r_{0AB})^* r_0 p + (R_{AB})^* r_0^2 p^2, \quad (8)$$

где

$$v_{ab}^0 = u_{ab}^0 + C_{ab}(c - c_0) + R_{ab}r_{0ab}^2,$$

$$r_{0ab} = r_0 - r_{ab}.$$

Заметим, что r_0 в (8) – это фактически r_{i0} . Атомные объемы в (4) вычисляем в следующем приближении:

$$V_a = z_1 r_{aa}^3 (1 - p)^3 = z_1 r_{aa}^3 (1 - 3p), \quad (9)$$

где r_{aa} – межатомное расстояние в чистом металле a ; $z_1^{bcc} = \frac{4}{3\sqrt{3}}$ – для

ОЦК-решетки и $z_1^{fcc} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ – для ГЦК-решетки.

Из (4) и (9) находим

$$V_i = \left\{ (1 - c_i) r_{AA}^3 + c_i r_{BB}^3 \right\} (1 - 3p) z_1. \quad (10)$$

При $T < T_0$ ТД-потенциал сплава есть

$$G = v_1 G(c_1) + v_2 G(c_2), \quad (11)$$

где $v_1 = \frac{N_1}{N}$, $v_2 = \frac{N_2}{N}$ – относительные количества атомов первой и второй фаз. Учитывая правила рычага, находим

$$v_1 = \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1}, \quad v_2 = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}, \quad (12)$$

где c – средняя концентрация компонента B в сплаве. Поскольку нас интересует критическая точка, то далее считаем, что $c = c_0$. Кривая $T(c)$ (бинодаль) на плоскости c – T вблизи c_0 является параболой. Действительно, раз-

ложим $T(c)$ в малой окрестности c_0 :

$$T(c) = T(c_0) + \frac{1}{2} T''(c_0)(c - c_0)^2. \quad (13)$$

Из (13) и (12) понятно, что при $T \rightarrow T_0$ ($T < T_0$) имеет место равенство $v_1 = v_2 = \frac{1}{2}$.

Условия равновесия фаз следующие:

$$\frac{\partial G}{\partial p} = 0, \quad (14)$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2, \quad \mu_B^1 = \mu_B^2, \quad (15)$$

где μ_a^i – химпотенциал компонента a в i -й фазе. Подставляя (11) в (14) и переходя к пределу $c_1 \rightarrow c_0$, $c_2 \rightarrow c_0$, находим, что в критической точке имеет место соотношение

$$p = \frac{(R_{AB}r_{0AB})_0^* r_0 + \frac{3}{z} PV^1}{(R_{AB})_0^* r_0^2}, \quad (16)$$

где

$$V^1 = \{(1 - c_0)r_{AA}^3 + c_0r_{BB}^3\}z_1.$$

Напомним, что выражения $(\dots)_0^*$ в числителе и знаменателе в (16) нужно раскрывать по правилу (2). При этом в выражение (16) входят все три константы R_{AA} , R_{BB} и R_{AB} , которые определены в (6). Поскольку при $P = 0$ величина p также обращается в нуль, то из (16) находим

$$[R_{AB}r_{AB}] = \frac{1}{2c_e(1 - c_e)} \left\{ r_0(R_{AB})_e^* - (1 - c_e)R_{AA}r_{AA} - c_e^2 R_{BB}r_{BB} \right\}. \quad (17)$$

В (17) учтено, что при $P = 0$ значение c_0 равно экспериментальному значению c_e .

В критической точке из уравнений (15) следуют равенства [11]:

$$G''(c_0) = 0, \quad G'''(c_0) = 0. \quad (18)$$

Штрихи в (18) означают производные по концентрации. Равенства (18) остаются справедливыми и при наличии давления. Из (18) и (1) находим систему двух уравнений

$$Q + 2[R_{AB}r_{0AB}]r_0p - [R_{AB}]r_0^2p^2 - 2c_0[C_{AB}] + \frac{T_0}{2z} \frac{1}{c_0(1 - c_0)} = 0, \quad (19)$$

$$[C_{AB}] = \frac{T_0}{6z} \left(\frac{-1}{c_0^2} + \frac{1}{(1-c_0)^2} \right), \quad (20)$$

где Q – слагаемые, не зависящие от c_0 и p . При $P = 0$ из (19) и (20) находим

$$Q - 2c_e[C_{AB}] + \frac{T_e}{2z} \frac{1}{c_e(1-c_e)} = 0, \quad (21)$$

$$[C_{AB}] = \frac{T_e}{6z} \left(\frac{-1}{c_e^2} + \frac{1}{(1-c_e)^2} \right), \quad (22)$$

где T_e – температура T_0 при $P = 0$.

Необходимые для расчета константы R_{aa} ($a = A, B$) определяем следующим образом [9]:

$$R_{aa} = Dr_{aa}K_{aa}, \quad D_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad D_{fcc} = \frac{3\sqrt{2}}{8}, \quad (23)$$

где K_{aa} – модуль всестороннего сжатия компонента a . Константа R_{AB} определена соотношением (17).

Вычтем из (19) уравнение (21) и с учетом (20), (22) найдем

$$c_0 - c_e = \frac{2[R_{AB}r_{0AB}]r_0p + [R_{AB}]r_0^2p^2}{2[C_{AB}] - q}, \quad (24)$$

$$T_0 - T_e = -T_e \frac{f_e''}{f_e'} (c_0 - c_e), \quad (25)$$

где

$$q = \frac{T_e}{2z} \left(f_e' - \frac{f_e''}{f_e'} f_e \right),$$

$$f_e = \frac{1}{2zc_e(1-c_e)}.$$

Штрихи в (25) и далее означают производные по концентрации. При получении выражений (24), (25) использовался факт малости разностей $(c_0 - c_e)$, по которым производилось разложение.

3. Обсуждение результатов

В конечные формулы (24), (25) не входят явным образом параметры межатомных потенциалов u_{ab}^0 (см. (6)). Это не противоречит теории. Если поставить задачу – вычислить значения c_e и T_e на основе уравнений (21) и (22), то c_e и T_e окажутся зависящими от u_{ab}^0 , что приведет к аналогичной зависимо-

сти величин c_0 и T_0 от u_{ab}^0 . Расчет c_e и T_e от энергетических параметров теории (при $P = 0$) выполнен в [12]. В настоящей работе значения c_e и T_e считаются взятыми из эксперимента.

Результаты расчета начальных значений производных критической температуры и концентрации по P (при малых P) по формулам (16), (24) и (25) приведены в таблице. Из ее данных видно, что увеличение давления для всех указанных сплавов понижает критическую температуру бинодали, т.е. внешнее давление стабилизирует однородный твердый раствор. При исследовании когерентной спинодали в [5, с. 192 и далее] получен результат: внешнее давление повышает температуру спинодали. В работе [2] утверждается, что критическая температура бинодали под воздействием внешнего давления может как повышаться, так и понижаться. Экспериментальные данные приводят к выводу, что когерентная (т.е. рассчитанная с учетом различной сжимаемости компонентов) спинодаль всегда лежит ниже химической (по крайней мере при нулевом давлении).

Таблица

Производные критической температуры и концентрации по давлению

Сплав	Тип решетки	c_e	T_e, K	$\partial T/\partial P,$ К·ГПа ⁻¹	$\partial c/\partial P,$ 10 ⁻⁵ ГПа ⁻¹
Ti-Mo	ОЦК	0.212	1065	-0.3738	-3.38
Zr-Nb		0.606	1261	-0.3541	2.50
Ti-W		0.35	1523	-0.433	-3.06
Ni-Au	ГЦК	0.29	1085	-0.1967	-2.05

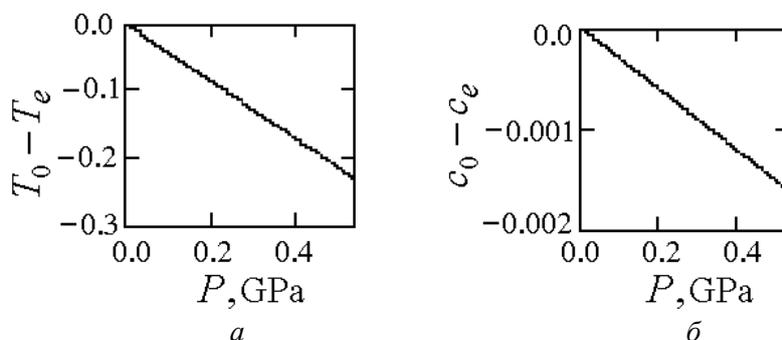


Рис. Зависимость критической температуры (а) и критической концентрации (б) от давления

Из таблицы видно, что смещение критической концентрации является очень малым. При этом c_0 имеет тенденцию убывать при $c_e < 0.5$ и возрастать при $c_e > 0.5$. Из (24) и (25) следует, что при $P = 0$ $c_0 = c_e$ и $T_0 = T_e$. На рисунке показаны зависимости разностей $c_0 - c_e$ и $T_0 - T_e$ от давления P для системы Ti-W.

Результаты расчетов для систем Ti-Mo, Zr-Nb, Ti-W, Ni-Au, выполненные в рамках сформулированной в работе модели, позволяют сделать сле-

дующий вывод. Внешнее давление увеличивает область стабильности однородного твердого раствора на диаграмме состояний за счет уменьшения двухфазной области расслоения.

1. *Твердые тела под высоким давлением*, Мир, Москва (1966).
2. *Д.Р. Ридзвянецкий*, ФММ **57**, 744 (1984).
3. *S.N. Erlich, R.O. Simons*, Can. J. Phys. **65**, 1569 (1987).
4. *Н. Kagaya, Т. Soma*, Phys. Status Solidi **B139**, K103 (1987).
5. *Структура реальных металлов*, Наукова думка, Киев (1988).
6. *Т.М. Еременко, Е.В. Зароченцев*, ФММ **52**, 7 (1981).
7. *К. Бернер, Э.А. Завадский, Д.Ю. Суминов*, ФТВД **10**, № 3, 15 (2000).
8. *А.А. Смирнов*, Обобщенная теория упорядочения сплавов, Наукова думка, Киев (1986).
9. *Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов*, Упорядоченные фазы в металлических системах, Наука, Москва (1989).
10. *Л. Кауфман, Х. Бернштейн*, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, Мир, Москва (1972).
11. *Ю.В. Шерстенников*, УФЖ **43**, 998 (1998).
12. *Ю.В. Шерстенников*, Вісник Дніпропетровського університету. Сер. «Фізика. Радіоелектроніка» № 7, 43 (2001).

Yu.V. Sherstennikov

THE CRITICAL POINT OF BINODAL UNDER THE UNIFORM PRESSURE

A phenomenological theory for calculation of the critical concentration and critical temperature of binary alloy decomposition at high pressure is proposed. The calculations are done for the systems Ti–Mo, Zr–Nd, Ti–W, Ni–Au. It is shown that for these systems the critical temperature is reduced under pressure.

Fig. Dependence of the critical temperature (a) and critical concentration (\hat{a}) on pressure