

УЧЕТ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСПОЛОЖЕНИИ АТОМОВ В ТЕРМОДИНАМИКЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Д.А. Мирзаев, А.С. Созыкина, К.Ю. Окишев

ROLE OF SHORT-RANGE ORDER IN THERMODYNAMICS OF BINARY SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS

D.A. Mirzayev, A.S. Sozykina, K.Yu. Okishev

Показано, что в области относительно высоких температур квазихимическая модель переходит в модель регулярных растворов, но у энергии взаимнообмена возникает температурная зависимость. Получены приближенные формулы, отражающие эту зависимость. Обсуждена обратная задача.

Ключевые слова: раствор замещения, растворы Fe-Cr, ближний порядок, термодинамика, квазихимическая модель, модель регулярных растворов, энергия взаимнообмена.

It is shown that at relatively high temperatures the quasi-chemical model changes into the regular solution model, but with temperature-dependent interchange energy. Approximate formulae reflecting this dependence are obtained and the inverse problem is also discussed.

Keywords: substitutional solid solution, Fe-Cr solid solutions, short-range order, thermodynamics, quasichemical model, regular solution model, interchange energy.

В термодинамике твердых растворов замещения широко используется понятие регулярных твердых растворов [1]. Под этим термином понимают бинарные растворы, для которых молярную свободную энергию можно записать в следующем виде:

$$G_m = {}^A G_0(1-\theta_B) + {}^B G_0\theta_B + RT(\theta_B \ln \theta_B + (1-\theta_B) \ln(1-\theta_B)) + \Lambda\theta_B(1-\theta_B), \quad (1)$$

где ${}^A G_0$ и ${}^B G_0$ - свободные энергии чистых металлов А и В с той же решеткой, что имеет твердый раствор; θ_B - атомная доля компонента В; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Сумма двух первых слагаемых отражает свободную энергию механической смеси металлов А и В. Третье слагаемое, всегда отрицательное, отражает энтропийное слагаемое ($-TS_{\text{ид}}$) для идеальных твердых растворов. Четвертое слагаемое, которое для регулярных растворов имеет специфический вид, отражает теплоту (или энергию) смешения. В квазихимической модели парного взаимодействия под параметром Λ понимают величину

$$\Lambda = \frac{z}{2} N_0 \varepsilon, \quad (2)$$

где z - координационное число решетки; N_0 - число Авогадро; ε - это энергия взаимнообмена атомов, или энергия смешения,

$$\varepsilon = (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}). \quad (3)$$

Она представляет изменение энергии, которое возникает, если разорвать связь между парами атомов АА и ВВ и создать две пары атомов АВ.

Величина ε и соответственно Λ могут быть либо положительными, либо отрицательными. Случай $\Lambda < 0$ соответствует упорядоченным, а случай $\Lambda > 0$ - расслаивающимся растворам. Если бы четвертое слагаемое не зависело от температуры, то его можно было бы однозначно определить как теплоту смешения, но в физической химии этот параметр часто оказывается температурно зависящим. В химической термодинамике [2] существует соотношение

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right), \quad (4)$$

из которого в случае линейной зависимости параметра Λ от температуры вида $\Lambda = \Lambda_0 + \beta T$ следует, что теплота смешения

$$\Delta H_{\text{см}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda\theta_B(1-\theta_B)}{T} \right) = \Lambda_0\theta_B(1-\theta_B)$$

не зависит от температуры. Таким образом, параметр $\Lambda(T)$ содержит и энергетическую (Λ_0), и энтропийную ($-\beta T$) составляющие, поэтому его часто обозначают как ΔG_i , то есть как избыточную свободную энергию по отношению к идеальному твердому раствору. Для краткости назовем эту величину кажущейся теплотой смешения. Далее будем рассматривать твердые растворы произвольного элемента i в железе, для которых доля атомов i равна θ_i , а железа - θ_{Fe} .

Уже давно известно [2], что модель регулярных растворов является внутренне противоречивой: если Λ меньше нуля, то должна существовать

тенденция преимущественного окружения атомов А атомами В, и наоборот. Это, безусловно, должно привести к уменьшению энтропии по отношению к идеальному раствору и к увеличению по модулю отрицательной энергии смешения. Отсюда следует, что в термодинамике растворов необходимо учитывать ближний порядок во взаимном расположении атомов. Первые работы в этом направлении (квазихимическая теория) выполнены Лившицем [3] и позже Жуховицким [4]. Отметим также работы, сделанные Гельдом [5] и Кожеуровым [6]. М.А.Штремель с сотрудниками [7] для описания ближнего порядка использовали параметр P_{Fe-i} , представляющий вероятность события, что в твердом растворе замещения в данном соседнем с атомом Fe узле расположен атом растворенного элемента i . Для равновесного состояния Штремель получил следующее выражение

$$P_{Fe-i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2(1-\theta_i)h}, \quad (5)$$

где $h = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1$; k – постоянная Больцмана.

Для избыточной свободной энергии раствора оказалось справедливым выражение

$$\Delta G_i = \frac{z}{2}\theta_i RT \cdot \ln \frac{\theta_i - \theta_{Fe} P_{Fe-i}}{\theta_i - \theta_{Fe}\theta_i} + \frac{z}{2}(1-\theta_i)RT \cdot \ln \frac{1 - P_{Fe-i}}{1 - \theta_i}. \quad (6)$$

Аналогичное соотношение было получено В.А. Кожеуровым. В случае, если рассматриваются очень высокие температуры (а тогда величина h мала) или малые концентрации второго компонента (а тогда мал параметр $4\theta_i(1-\theta_i)h$), можно использовать разложение радикала в ряд по малому параметру. В итоге получается выражение, которое используется в теории регулярных растворов:

$$\Delta G_i \cong N_0 \frac{z}{2} \varepsilon \theta_i \theta_{Fe} = \Lambda \theta_i \theta_{Fe}. \quad (7)$$

Следовательно, при учете ближнего порядка формулы для регулярного раствора возникают при малом значении параметра $4\theta_i(1-\theta_i)h$.

В связи с этим возникает вопрос: как описать

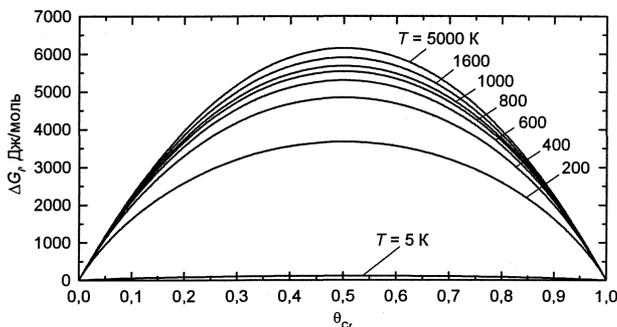


Рис. 1. Зависимость кажущейся теплоты смешения от концентрации хрома при различных температурах (указаны у кривых)

простой формулой изменение ΔG_i при промежуточных температурах? При этом важно иметь в виду, что в области низких температур (ниже 700 К) установление ближнего порядка кинетически невозможно [7] и сплав сохраняет то же значение ближнего порядка, которое он имел при температуре замораживания. Подобные расчеты, безусловно, проводились и раньше, но в очень ограниченных температурных и концентрационных областях. Наличие современной компьютерной техники позволяет выполнить эти расчеты более детально, в частности, установить, какова реальная температурная зависимость ΔG_i (теплоты смешения) и не обусловлена ли наблюдающаяся температурная зависимость этой величины исключительно изменением ближнего порядка.

Эти расчеты были проведены для ОЦК твердых растворов Fe–Cr. По данным [8], для них $\Lambda = 25100 - 11,72 \cdot T$ Дж/моль, откуда $E = N_0 \varepsilon = 6275 - 2,93 \cdot T$ Дж/моль. При расчетах мы сознательно не учитывали температурную зависимость ε , то есть приняли $E = 6275$ Дж/моль и, используя формулу (6), рассчитали:

1) концентрационную зависимость избыточной свободной энергии (теплоты смешения) при различных температурах (рис. 1);

2) температурную зависимость теплоты смешения для сплавов нескольких составов (рис. 2).

Зависимость ΔG_i от концентрации имеет качественно такой же вид, как и для функции $\Lambda \theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})$ в модели регулярных растворов (см. рис. 1). Если перестроить эти графики в координатных осях $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ и θ_{Cr} , то вместо горизонт

зонталей (+25 100) наблюдается целая группа слегка наклонных линий, которые при температурах от 5000 до 700 К расположены недалеко от этой горизонталей. Поскольку термохимические измерения всегда имеют погрешность, то экспериментаторы вполне могут допустить, что отношение

$\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ является примерно постоянным при

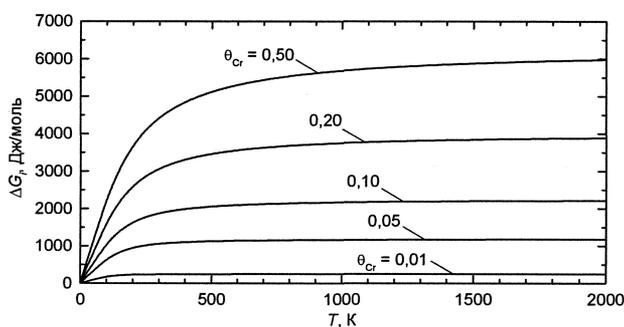


Рис. 2. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

всех температурах, и таким образом сделать вывод о том, что имеют дело с регулярным раствором. Очень сильные отклонения наблюдаются ниже 700 К, но при таких температурах перераспределение элементов идет чрезвычайно медленно, то есть такие измерения невозможны, и твердый раствор оказывается замороженным. Итак, мы видим, что при постоянной энергии обмена ϵ учет ближнего порядка приводит, тем не менее, к почти регулярному раствору. Для кривых температурных зависимостей ΔG_i (см. рис. 2) отметим удивительный результат: при стремлении к 0 К в условиях равновесия теплота смешения стремится к нулю. Это означает, что при 0 К сплав разделится на участки практически чистого Fe и чистого Cr, которые, конечно, контактируют друг с другом, но с понижением температуры число точек контакта уменьшается. С повышением температуры ΔG_i начинает возрастать, эта зависимость, довольно крутая при низких температурах, выше 500...700 К переходит в плавную, причем при очень высоких температурах величина Δ стремится к верхнему значению 25 100 Дж/моль. Таким образом, учет ближнего порядка должен привести к сильному отклонению поведения раствора от регулярного, но в той температурной области, где из-за малой скорости диффузии фактического изменения ближнего порядка происходить не может.

Особенно наглядно температурная зависимость проявляется, если рис. 2 представить в иных координатных осях:

$$\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})} - T \text{ (рис. 3). Здесь видно, что параметр } \frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})} \text{ выше 700 К сла-$$

бо увеличивается с повышением температуры. Но вблизи 0 К он резко снижается и обращается в 0 при 0 К. И в этом случае, если работать выше 700 К, то растворы можно считать регулярными, но для параметра Δ придется задать слабую температурную и концентрационную зависимость.

Рассмотрим более подробно природу температурной зависимости параметра Δ (теплоты смешения). Подставим выражение (5) в (6) и преобразуем последнее к виду

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT (\theta \ln \frac{2h\theta_i + 1 - \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2h\theta_i^2} + (1-\theta_i) \ln \frac{2(1-\theta_i)h + 1 - \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2(1-\theta_i)^2 h}). \quad (8)$$

Считая, что величина $y = 4\theta_i(1-\theta_i)h \ll 1$, используем разложение в ряд [9] функции $\sqrt{1+y}$:

$$\sqrt{1+y} = 1 + \frac{1}{2}y - \frac{1}{8}y^2 + \frac{1}{16}y^3 - \frac{5}{128}y^4 + \frac{7}{256}y^5 + \dots \quad (9)$$

и представим выражение (8) в форме

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left\{ \theta_i \ln \left[1 + (1-\theta_i)^2 h - 2\theta_i(1-\theta_i)^3 h^2 + 5\theta_i^2(1-\theta_i)^4 h^3 - 14\theta_i^3(1-\theta_i)^5 h^4 \right] + (1-\theta_i) \times \right. \\ \left. \times \ln \left[1 + \theta_i^2 h - 2\theta_i^3(1-\theta_i)h^2 + 5\theta_i^4(1-\theta_i)^2 h^3 - 14\theta_i^5(1-\theta_i)^3 h^4 \right] \right\}. \quad (10)$$

Далее, чтобы избавиться от логарифмической функции, приходится использовать еще одно разложение в ряд [9]:

$$\ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \dots, \quad (11)$$

причем в разложениях (9) и (11) следует удерживать сумму такого количества слагаемых, которая обеспечит требуемую точность расчетов. Если, например, ограничиться первым членом разложения в формуле (11), а в (10) оборвать ряды под логарифмом на втором слагаемом, то получим соотношение

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT (\theta_i(1-\theta_i)^2 h + (1-\theta_i)\theta_i^2 h) = \\ = \theta_i(1-\theta_i) \frac{z}{2} RT \left(\exp\left(\frac{E}{RT}\right) - 1 \right), \quad (12)$$

известное в теории ближнего порядка [6, 10, 11].

На рис. 4 результаты расчета по точной формуле (6) и формуле первого порядка приближения (12) для сплавов Fe-Cr сравниваются между собой. Заметно значительное расхождение результатов, и только при $T \rightarrow \infty$ результаты совпадают.

Главная причина, по которой вывод формулы (12) не точен, состоит в том, что при $\epsilon \neq 0$ всегда существует интервал температур, в котором величина $|h|$ оказывается порядка 1. В этом случае слагаемое $y = (1-\theta_i)^2 h$, входящее в первую логарифмическую функцию в выражении (10), нельзя считать малым, поэтому использование формулы (11) дает заметную погрешность. Для второй логарифмической функции в выражении (10) такой проблемы нет, так как слагаемое $\theta_i^2 h$ действительно мало.

Если раскрыть степени $(1-\theta_i)^n$ по формулам бинома Ньютона в выражении (10) для первой логарифмической функции, то выясняется возможность представить ее в виде произведения $\ln((1+h)F)$, где

$$F = 1 - 2\theta_i h + \theta_i^2 h^2 + 5\theta_i^2 h^2 - 6\theta_i^3 h^2 - 14\theta_i^3 h^3 + 2\theta_i^4 h^2 + 28\theta_i^4 h^3 + \dots, \quad (13)$$

а затем, используя (11), можно разложить функцию F в ряд по параметру u , который теперь действительно становится малым. Ограничившись членами с θ_i^3 , найдем

$$\ln F = -2h\theta_i + (h+3h^2)\theta_i^2 - \left(4h^2 + \frac{32}{3}h^3 \right) \theta_i^3 + \dots \quad (14)$$

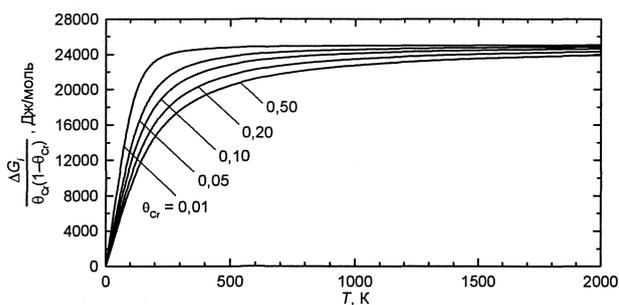


Рис. 3. Зависимость параметра $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

Для второй логарифмической функции проведем аналогичное разложение

$$\ln F_2 \approx \theta_i^2 h - 2\theta_i^3 h^2 + \theta_i^4 (2h^2 + 5h^3), \quad (15)$$

и тогда для ΔG_i получаем следующее, значительно более точное, чем (12), выражение:

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left[\theta_i \frac{E}{RT} + \theta_i (1 - \theta_i) (-h\theta_i + (h^2 - h)\theta_i^2 - \frac{17}{3} h^3 \theta_i^3) \right]. \quad (16)$$

Результаты расчетов по этой приближенной формуле и по точной (6) сравниваются для малых θ на рис. 5.

Теперь степень согласия результатов резко улучшилась. При концентрации $\theta_{Cr} < 0,1$ для температур выше 500 К кривые, рассчитанные по точной (6) и приближенной формуле (16), практически совпадают. Теплота смешения выше 500 К все же имеет температурную зависимость, хотя и слабую, но противоположную той, которая наблюдается у определенного термохимическими методами параметра Δ . Можно сделать вывод, что энергия взаимодействия ϵ все же имеет температурную зависимость, обусловленную, вероятно, магнитными эффектами или особенностями колебаний атомов.

Аналогичные расчеты были проведены и для от-

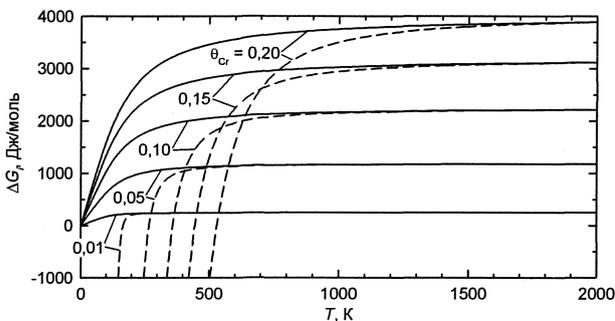


Рис. 5. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых). Сплошные и пунктирные линии – расчет по формулам (6) и (16) соответственно

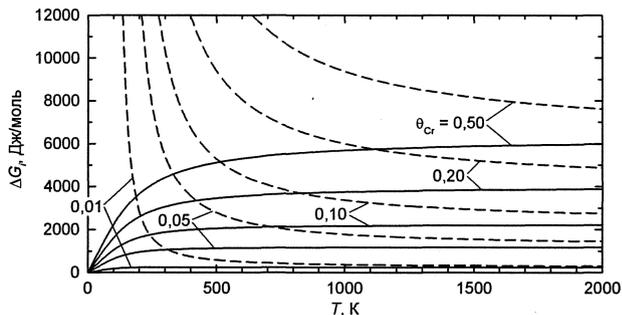


Рис. 4. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых). Сплошные и пунктирные линии – расчет по формулам (6) и (12) соответственно

рицательной энергии ($N_0 \epsilon = -6275$ Дж/моль). Нужно отметить, что при концентрациях $\theta_i < 0,3$ приближенная формула (16) дает результаты, почти совпадающие с расчетами по точной формуле (6), причем формула (16) для отрицательных E гораздо точнее воспроизводит температурную зависимость ΔG_i , чем в случае положительных значений энергии.

Наличие температурной зависимости у рассчитанной с учетом ближнего порядка энергии смешения приводит к необходимости рассмотрения следующей задачи. Допустим, что на основе термодинамических измерений показано, что твердый раствор является регулярным и экспериментально установлена величина энергии смешения. Существование теплоты смешения свидетельствует о взаимодействии (притяжении или отталкивании) между атомами растворителя и растворенного элемента. Следовательно, в твердом растворе должен существовать ближний порядок, параметр которого определен, например, уравнением (5), в которое входит энергия взаимодействия ϵ (на атом) или E (на моль). Для того, чтобы обеспечить независимость теплоты смешения от температуры, энергия взаимодействия E , напротив, должна быть слабо температурно зависящей (как показано на рис. 3). Поэтому возникает проблема определения зависимости энергии взаимодействия E от темпера-

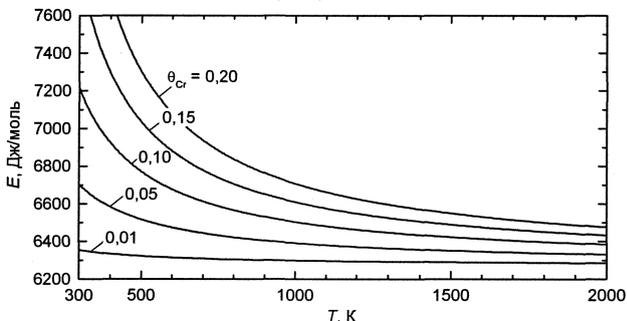


Рис. 6. Зависимость молярной энергии взаимодействия E от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

туры, такой, чтобы теплота смешения была бы постоянной или имела определенную в экспериментах зависимость.

Чтобы решить эту обратную задачу, используем разложение в ряд функции h :

$$h \cong \frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \left(\frac{E}{RT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{E}{RT} \right)^3 + \dots \quad (17)$$

После подстановки этого разложения в выражение (16) и расчета необходимых степеней сумм удастся сгруппировать слагаемые так, чтобы они располагались в порядке возрастания малости:

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} E \theta (1-\theta) - \frac{z}{4} \frac{E^2}{RT} \theta^2 (1-\theta)^2 - \frac{z}{12} \frac{E^3}{(RT)^2} \theta^2 (1-\theta)^2 (1-6\theta(1-\theta)), \quad (18)$$

причем, как показывают оценки, в этом ряду достаточно ограничиться двумя членами. Приравняв эту сумму величине $\Lambda \theta (1-\theta)$ и сократив левую и правую части на $\theta(1-\theta)$, мы получим квадратное уравнение относительно E . Интересующий нас корень уравнения равен

$$E = \frac{RT}{\theta(1-\theta)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\Lambda \theta (1-\theta)}{zRT}} \right). \quad (19)$$

На рис. 6 приведены результаты расчетов, показывающие, какой должна быть температурная зависимость энергии взаимообмена для того, чтобы теплота смешения компонентов не зависела от температуры.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295-а.

Литература

1. Могутное, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б. М. Могутное, И. А. Томи-

лин, Л. А. Шварцман. - М.; *Металлургия*, 1972. - 328 с.

2. Лесник, АТ. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. - М.: *Физматгиз*, 1962. — 43 с.

3. Лифшиц, И. К теории твердых растворов / И. Лифшиц // *ЖЭТФ*. - 1939. - Т. 9. - Вып. 4. - С 481-499.

4. Жуховицкий, А.А. К теории реальных растворов / А.А. Жуховицкий, Б.Н. Финкельштейн, КС. Куликов // *ДАН СССР*. - 1951. - Т. LXXXI. - №2.-С 227-230.

5. Гельд, П.В. Учет ближнего порядка при расчетах термодинамических характеристик бинарных растворов / П.В. Гельд, М.С Петрушевский, АЛ. Менъ // *ЖФХ*. -1973. - Т. XLVII - С. 50-54.

6. Кожееуров, В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожееуров. - М.; *Металлургия*, 1975. -176 с.

7. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.Б. Зарецкий // *ФММ*. - 1978. - Т. 46. -Вып. 5. - С 984-995.

8. Kirchner, G. The Distribution of Chromium Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe-Cr and Fe-Mn System / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // *Met. Trans.* - 1973. -V.4.-N 1.-P. 167-172.

9. Бронштейн, И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. - М. *Наука*, 1980. — 976 с.

10. Большое, Л.А. О ближнем порядке в многокомпонентных сплавах / Л. А. Большое // *ФММ*. — 1981. - Т. 51. -Вып. 6. - С. 1167-1174.

11. Большое, Л.А. Учет корреляции в многокомпонентных твердых растворах. I. Растворы замещения и растворы внедрения / Л.А. Большое // *ФММ*. - 1975 - Т 39. - Вып. 3. - С. 501-506.

Поступила в редакцию 15 февраля 2010 г.