УДК 539.22.26

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ЭНЕРГИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ В РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ОТЖИГА

А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев

Проведено моделирование эволюции бинарного сплава в рамках модели твердых сфер при вакансионном механизме диффузии. В рамках данной работы исследуется влияние зависимости энергий парных взаимодействий от состава сплава на его структуру. В качестве примера рассмотрен бинарный сплав состава A_nB_m на основе ГЦК решетки.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, бинарная структура, стехиометрия.

Известно, что упорядоченные сплавы и интерметаллиды могут обладать уникальными физико-механическими свойствами (жаропрочностью, сопротивляемостью окислению, кавитации, коррозии, эффектом памяти формы и др.) [1]. По целому ряду признаков их можно выделить в отдельный класс материалов, свойства которых можно варьировать за счет изменения состава и степени упорядоченности. Процесс упорядочения сплава происходит в определенном температурном интервале [3]. В упорядоченном состоянии компоненты сплава занимают узлы кристаллической решетки, создавая определенную сверхструктуру.

Вопросам упорядочения сплавов, создания структур с заранее заданными физическими и механическими свойствами, прогнозу фазовых диаграмм состояния уделяется большое внимание, поскольку они представляют не только научный, но и прикладной интерес [1-10].

В работе показано, что при учете линейного изменения энергий парных взаимодействий от состава сплава становится возможным моделирование структур фазовых диаграмм состояния с учетом промежуточных фаз стехиометрических составов A_nB_m.

Описание механизма диффузии в модели твердых сфер

Пусть атомы сортов A и B располагаются в узлах решетки у которой на i-й координационной сфере имеется N_i атомов (для ГЦК решетки N_1=12, N_2=6). Концентрации атомов сортов A и B равны, соответственно,

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

углы наклона между осями ионов в кристаллической решетке равны $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$, периоды решетки $a = b = c = 1$, атомные радиусы сорта *A* и *B* равны. Обозначим через $\varphi_{AB}^{(i)}$ энергию связи пары атомов сортов A и B, расположенных на расстоянии равном радиусу *i*-й координационной сферы.

Энергия полностью разупорядоченного состояния структуры определяется выражением (2) в *I* - первых координационных сферах [9],

$$E_{disord} = \sum_{i=1}^{I} \frac{N_i}{2} \left(c_A^2 \varphi_{AA}^{(i)} + c_B^2 \varphi_{BB}^{(i)} + 2 c_A c_B \varphi_{AB}^{(i)} \right). \qquad (2)$$

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

$$\Delta E = E - E_{disord} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{I} N_i \alpha_i \omega_i \qquad (3)$$

.

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

$$p_m = \frac{P_m}{\sum_{m=1}^{M} P_m}, \qquad (4)$$

где

$$P_m = \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{kT}\right), \qquad (5)$$

и k - постоянная Больцмана.

Энергетические состояния структур A_NB_M, ГЦК решетки

Задавая изменения энергий связи пары атомов можно строить различного рода кривые которые отображают энергии сплава. Энергия сплава отображает обратную величину температуры плавления на диаграммах состояния, а именно линию солидуса. Для такого построения необходимо точно задать энергии парных взаимодействий, чтобы максимально точно отобразить линией (на графике) энергии сплава.

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*. Для качественной иллюстрации эффекта зависимости парных взаимодействий от состава было использовано упрощающее допущение $\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)}$ хотя в реальных сплавах энергии взаимодействий на первых двух сферах отличаются.

Рассмотрим энергии связи пары атомов равные

$\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)} =$ 0,04, $\varphi_{BB}^{(1)} = \varphi_{BB}^{(2)} =$ 0,07 и $\varphi_{AB}^{(1)} = \varphi_{AB}^{(2)} =$ 0.1- c_B *0,0002.

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.

На рисунке 1 показаны энергии сплава от состава компонента *B* в полностью разупорядоченном состоянии, E_0, и в состоянии после отжига E_1. Энергетический максимум кривой E_1 достигается при $n \approx$ 10% (*at*). Полученный вид структуры (рис. 2) во всем интервале концентрации компонента *B* можно охарактеризовать как доэвтектическую, эвтектическую и заэвтектическую, так как только на двойных диаграммах состояния металлических систем с эвтектикой (то есть без бинарных соединений и твердых растворов) [10] могут быть реализованы выбранные энергии связей пар атомов $\varphi_{AB}^{(i)}$.

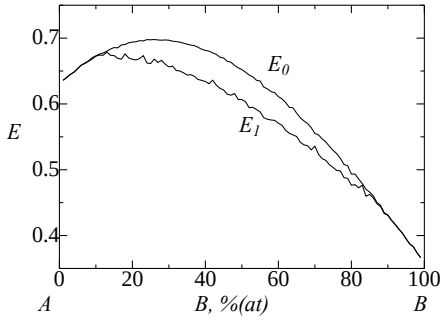

Рисунок 1 – Область допустимых значений E_0 и E_1 в зависимости от концентрации (трехмерная структура при 65% компонента *B* изобр. на рис. 2)

Можно говорить о том, что в системе протекают реакции: $A + B \xrightleftarrows{T,K} (A) + (B)$, которые характерны для эвтектических диаграмм. Аналогичная картина наблюдается на двойных диаграммах состояния металлических систем с эвтектическим равновесием (*Al – Si* , *Ni – Cr* и др.).

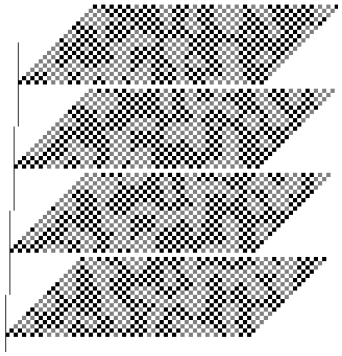

Рисунок 2 – Четыре соседних атомных слоя ГЦК решетки после отжига при 65% компонента *B* (атомы сорта *A* показаны серым цветом, атомы сорта *B* – черным)

Далее рассмотрим случай, когда энергии межатомных связей равны

$\varphi_{AA}^{(1)} = \varphi_{AA}^{(2)} = 0{,}04$, $\varphi_{BB}^{(1)} = \varphi_{BB}^{(2)} = 0{,}07$ и $\varphi_{AB}^{(1)} = \varphi_{AB}^{(2)} = 0.3 - c_B * 0{,}0001$.

Минимум энергии (рис. 3) приходится на $n \approx 75$ % (*at*) концентрации атомов сорта *B* с формированием соединения A_nB_m, что в свою очередь показывает высокую температуру плавления при аналогичной структуре. Можно говорить о том, что в системе протекают реакции $n \cdot A + m \cdot B \xrightleftarrows{T,K} A_nB_m$.

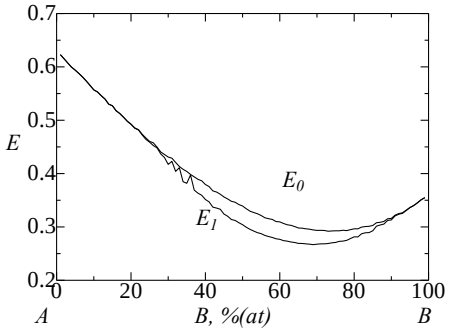

Рисунок 3 – Область допустимых значений E_0 и E_1 в зависимости от концентрации (трехмерная структура при 50% компонента *B* изобр. на рис. 4)

Заданные энергии благоприятствуют формированию структуры, изображенной на рис. 4, в которой атомы сорта *B* полностью растворяется в сорте *A.*

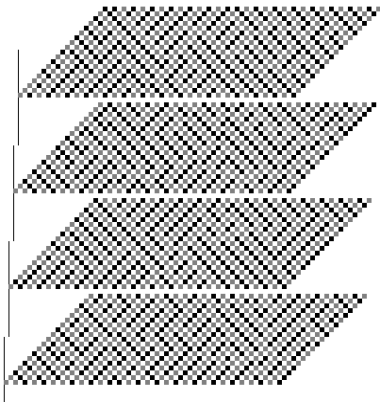

Рисунок 4 – Четыре соседних атомных слоя ГЦК решетки после отжига при 50% компонента *B* (атомы сорта *A* показаны серым цветом, атомы сорта *B* – черным)

Обсуждение результатов и выводы

С помощью компьютерного моделирования описаны энергетические состояния, реализуемые в структурах составов A_nB_m на основе ГЦК решетки при учете первых двух координационных сфер в межатомных взаимодействиях с линейным изменением энергий $\varphi_{AB}^{(i)}$ в зависимости от концентрации компонентов. При изменении стехиометрического состава A_nB_m, меняется структура и энергии сплава в полностью разупорядоченном состоянии и в состоянии после отжига (упорядоченное состояние).

По мере усиления связей между разноименными атомами и ослабления связей между одноименными происходит изменение вида областей допустимых значений E_0 и E_1 от полной инертности компонентов к взаимной растворимости и образованию эвтектических структур.

Во всем интервале концентраций компонентов энергия связи *A-B* выше энергии связи атомов одного сорта то формируется структура без бинарных соединений и твердых растворов. При уменьшение энергии связи *A-B* ниже энергии связи атомов одного сорта ведет к эволюции диаграммы состояния в которой состав *A* полностью растворяется в сорте *B.*

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полетаев Г.М., Юрьев А.Б., Громов В.Е., Старостенков М.Д. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах и интерметаллиде Ni_3Al / Новокузнецк: Изд-во «СибГИУ», 2008. 160 с.

2. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. 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. 268 с.

3. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1966. 488 с.

4. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / Томск: Изд-во «НТЛ» под общ. ред. А.И. Потекаева, 2004. 296 с.

5. Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Жданов А.Н. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах: Учебное пособие для вузов / Изд-во «АлтГТУ», 1995. 256 с.

6. Потекаев А.И., Плотников В.А. Акустическая диссипация энергии при термоупругих мартенситных превращениях / Томск: Изд-во «НТЛ», 2004. 196 с.

7. Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Жданов А.Н. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995. 256 с.

8. Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Ломских Н.В., Старостенков М.Д. Изучение кинетики разупорядочения в рамках двумерной модели сплава. Изв. вузов. Физика. 1997. №3. С. 73 – 80.

9. Халиков А.Р., Искандаров А.М., Дмитриев С.В. Влияние стехиометрии на энергии бинарных сплавов в разупорядоченном состоянии и после отжига. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8. No. 2. С. 44 – 48.

10. Халиков А.Р. Математическое моделирование двойных диаграмм состояния конгруэнтного типа // Вопросы материаловедения. 2010. № 2(62) С. 13 – 24.

Халиков А.Р., *ст. преподаватель кафедры "Теоретические основы электротехники",*
E-mail: khalikov.albert.r@gmail.com
ФГБОУ ВПО "Уфимский государственный авиационный технический университет", г. Уфа

Искандаров А.М., *аспирант*
E-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

Дмитриев С.В., *зав. лаб., д.ф.-м.н*
E-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com
ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа