УДК 539.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ЭНТРОПИЙНОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ В ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ

Шерстенников Ю. В., к.ф.-м.н., доцент

Днепропетровский государственный финансово-экономический институт

Рассчитаны фрагменты фазовых диаграмм в областях расслоения для систем $Ni-Mo$, $Nb-Zr$, $Ni-Au$. Численно проанализирован дополнительный вклад в энтропию сплава. Показана возможность применения рассмотренной модели к расчетам линий фазового расслоения.
Ключевые слова: эмпирическая модель, фазовое расслоение, энтропия.

Шерстенников Ю.В. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМИ ЕНТРОПІЙНОГО ВНЕСКУ У ВІЛЬНУ ЕНЕРГІЮ В ЕМПІРИЧНИХ МОДЕЛЯХ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ / Дніпропетровський державний фінансово-економічний інститут, Україна

Розраховано фрагменти фазових діаграм в областях розшарування для систем $Ni-Mo$, $Nb-Zr$, $Ni-Au$. Чисельно проаналізований додатковий внесок в ентропію сплаву. Показано можливість застосування розглянутої моделі до розрахунків ліній фазового розшарування.
Ключові слова: емпірична модель, фазове розшарування, ентропія.

Sherstennikov U.V. INVESTIGATION OF THE FORM OF ENTROPY CONTRIBUTION TO FREE ENERGY IN EMPIRICAL MODELS OF A PHASE DECOMPOSITION. / Dnepropetrovsk state financial and economic institute, Ukraine

The fragments of the phase diagrams in the decomposition fields for $Ni-Mo$, $Nb-Zr$, $Ni-Au$, $Ti-W$ systems are calculated. The additional contribution in entropy of an alloy is analysed numerically. The opportunity of application of the considered model to accounts of lines of phase decomposition is shown.
Keywords: empirical model, phase decomposition, entropy.

Для расчетов фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных сплавов [1,2,3] широко используются эмпирические и полуэмпирические модели. Энергия Гиббса, данных моделей, может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Первое является энергией Гиббса образования идеального твердого раствора; оно детально исследуется в статистических теориях сплавов [4]. Второе слагаемое – избыточная энергия Гиббса в общем случае зависит от температуры и состава. Происхождение этого слагаемого мы будем связывать с концентрационной зависимостью потенциалов межатомного взаимодействия, а также с корреляционными эффектами. Учет корреляционных эффектов приводит к отклонению энтропии от энтропии идеального твердого раствора. Учет корреляций в сплавах – задача весьма трудоемкая. Причем, заранее не известно приведет ли учет корреляционных эффектов к лучшему соответствию с экспериментом. Целью настоящей работы является исследование влияния поправок к энтропии идеального твердого раствора на точность расчета купола расслоения. При этом поправки к энтропии будут рассматриваться в духе эмпирического подхода, т. е. мы будем постулировать форму добавочного члена и рассчитывать, насколько должна измениться энтропия для наилучшего (в рамках выбранной модели) соответствия с экспериментом.

Свободную энергию Гиббса твердого раствора А — В в расчете на один атом будем вычислять в виде [4]:

$$G(c) = E(c) - TS, \tag{1}$$

где

$$E(c) = \frac{1}{2} z\{(1-c)V_{AA} + cV_{BB} + 2c(1-c)w\},$$

$$S = S_0 + S_1, \tag{2}$$

$$S_0 = -k_B\{c\ln c + (1-c)\ln(1-c)\}. \tag{3}$$

Здесь c — концентрация компонента B; $\upsilon_{ab}\left(a,b=A,B\right)$ — энергии парного межатомного взаимодействия атомов сорта a и b; z — число ближайших соседей в решетке; $w=\upsilon_{AB}-\frac{1}{2}\left(\upsilon_{AA}+\upsilon_{BB}\right)$ — энергия упорядочения, которая в рассматриваемом случае положительна; S_0 — энтропия смешения в приближении идеального раствора; S_1 – вклад в полную энтропию, обусловленный корреляционными эффектами. Вклад S_1 будем называть дополнительным вкладом в энтропию. Далее считаем, что $k_B=1$.

Будем считать, что в окрестности критической точки потенциалы межатомного взаимодействия зависят от концентрации

$$\upsilon_{ab}=u_{ab}+\alpha_{ab}\left(c-c_0\right),$$

где c_0 — концентрация, соответствующая вершине купола распада (критическая точка бинодали); u_{ab}, α_{ab} — константы.

Условия равновесия двух фаз приводят, как известно [4], к системе уравнений метода конод:

$$G_2'\left(c_1\right)=G_2'\left(c_2\right), \tag{4}$$

$$G_1'\left(c_1\right)=\frac{G_2\left(c_2\right)-G_1\left(c_1\right)}{c_2-c_1}, \tag{5}$$

Здесь $G_1\left(c\right)$ и $G_2\left(c\right)$ — свободные энергии Гиббса первой и второй фазы соответственно. Будем считать, что фазы, образующиеся при распаде, различаются лишь концентрацией компонентов, т. е. как функции концентрации совпадают: $G_1(c)=G_2(c)=G(c)$. При этом линейная по концентрации часть потенциала $G(c)$ при расчете по формулам (4), (5) оказывается несущественной, и выражение (1) примет вид:

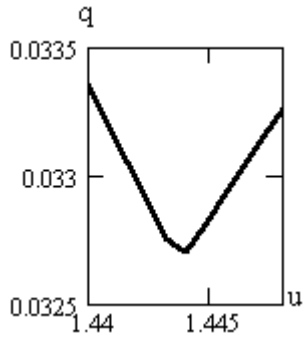


Рис. 1. Зависимость *u* от *q*.

$$G(c)=a_2c^2+a_3c^3-TS(c). \tag{6}$$

В критической точке (c_0,T_0) должны выполняться условия [5]:

$$G''(c_0,T_0)=0,\ G'''(c_0,T_0)=0. \tag{7}$$

Производные в (7) взяты по концентрации. Значения критической температуры T_0 и концентрации c_0 берутся из эксперимента [6]. Условия (7) используются для определения коэффициентов a_2 и a_3 в термодинамическом потенциале (6).

Для вычисления дополнительного вклада в энтропию S_1 используем полиномы различных степеней, обращающиеся в ноль при $c=0$ и $c=1$ и содержащие единственный свободный параметр *u*. Данные полиномы могут быть записаны в виде:

$$S_1^{(11)}=uc(1-c), \tag{8}$$

$$S_1^{(21)}=uc^2(1-c), \tag{9}$$

$$S_1^{(12)}=uc(1-c)^2, \tag{10}$$

$$S_1^{(22)}=uc^2(1-c)^2, \tag{11}$$

$$S_1^{(13)}=uc(1-c)^3, \tag{12}$$

$$S_1^{(31)} = uc^3(1-c), \tag{13}$$

и так далее. Полиномы выше четвертой степени рассматриваться не будут.

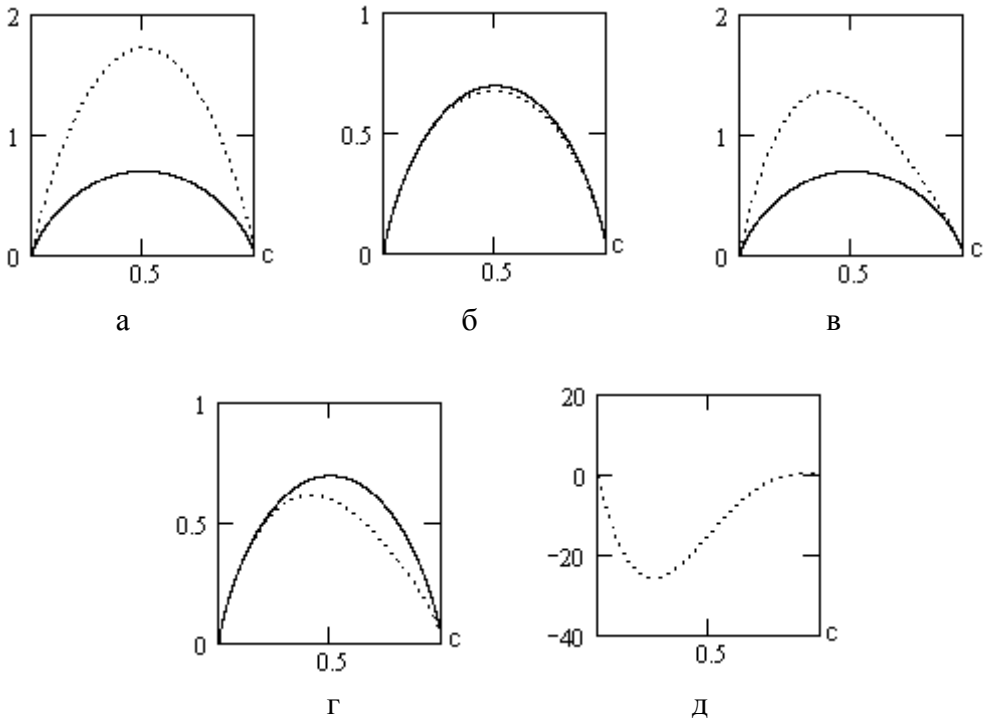


Рис. 2. Графики энтропии: сплошная линия – S_0, пунктир - S

В качестве критерия для выбора константы u в (8) – (13) использовалось условие минимального отклонения теоретических кривых расслоения от экспериментальных на нижней температурной границе T_1, т. е. условие $q \equiv \left|c_1^{экс} - c_1^{теор}\right| + \left|c_2^{экс} - c_2^{теор}\right| \to \min$, при $T = T_1$. Константа u варьируется до получения минимального значения q. Типичный вид зависимости q от u показан на рис. 1, где представлены результаты расчета для системы $Ni - Au$, при S_1, рассчитанном по (11). Относительно полной энтропии S необходимо сделать следующее замечание. Удовлетворительным может быть признано решение, для которого отклонение S от S_0 находится в пределах 15%. Большие отклонения не могут быть обоснованы в рамках существующих статистических теорий [7].

Для системы $Ni - Au$ расчеты купола расслоения были выполнены для всех видов зависимостей (8) – (13). Нижняя граница температуры T_1 в данном случае выбиралась равной 1040. Наилучшее соответствие с экспериментом достигается для зависимости (8): $q = 0.00435$ при $u = 4.1$. Это означает, что суммарное отклонение теоретически рассчитанных ветвей купола расслоения от экспериментальных около 4%. На рис. 2а показана полная энтропия $S = S_0 + S_1^{(11)}$, соответствующая данному случаю. Сравнение полной энтропии с S_0 показывает, что их расхождение слишком велико. Данное различие не может быть объяснено корреляционными эффектами и, в целом, является нереалистичным. Для зависимости вида (9) расчеты приводят к выводу, что для $Ni - Au$ удовлетворительного решения также нет, хотя энтропия S близка к S_0 (рис. 2б). Для зависимости (10) ситуация оказывается аналогичной (8). Энтропия также оказывается слишком большой (рис. 2в). Для зависимости (13) значение *u*, при котором *q* достигает минимума, оказывается равным -250. Это приводит к отрицательной энтропии, что является неприемлемым (рис. 2д, S_0 в данном случае не приведено). Реалистичные значения энтропии для $Ni - Au$ были получены лишь для зависимостей (11) и (12). Для случая (11) полная энтропия S и энтропия идеального твердого раствора S_0 показаны на рис. 4в, для зависимости (12) – на рис. 2г.

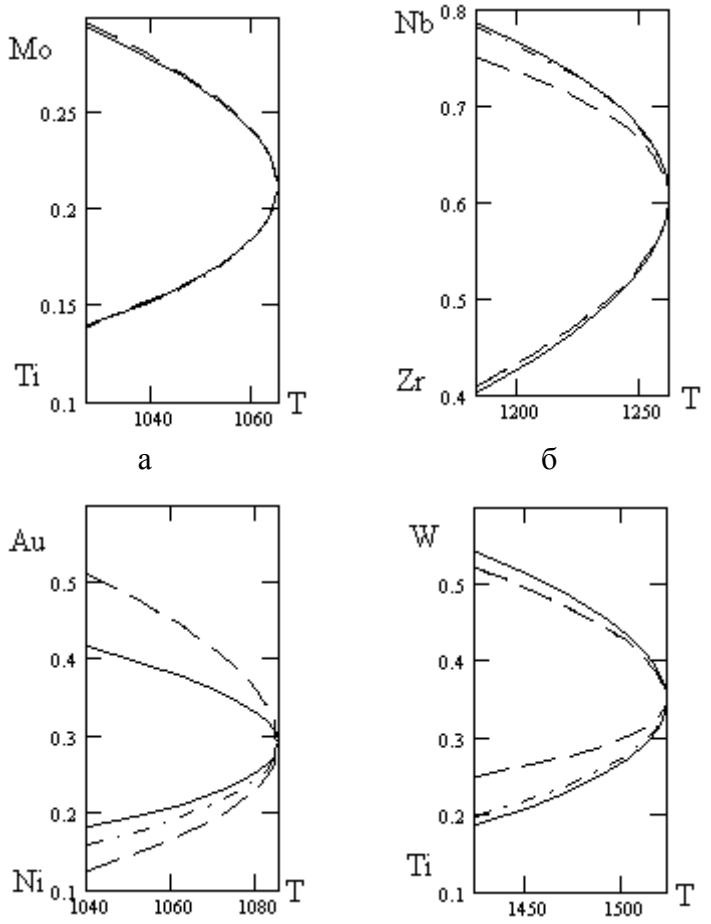


Рис. 3. Линии фазового расслоения: пунктир – эксперимент [6],
сплошная - $S_1 = 0$, штрихпунктирная - $S_1 = uc^2(1-c)^2$.

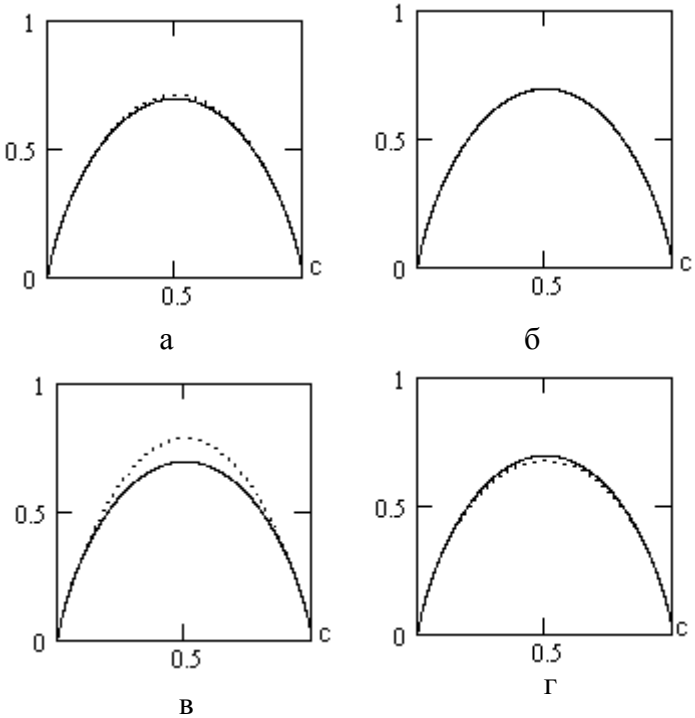


Рис. 4. Графики энтропии: сплошная линия - S_0; пунктир - S.

На рис. 3 представлены результаты расчета куполов расслоения по системе уравнений (4), (5). Дополнительный вклад в энтропию был выбран в форме (11) Для системы $Ti-Mo$ (рис. 4а) рассчитанный купол распада практически совпадает с экспериментальным. На нижней температурной границе ($T_1 = 1027$) ветви экспериментального купола походят через концентрации $c_1 = 0.14$ и $c_2 = 0.296$, а в результате расчета были найдены значения: $c_1 = 0.13965$ и $c_2 = 0.29407$. Таким образом, расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями меньше одного процента. Для других систем соответствие с экспериментом также может быть признано удовлетворительным, если учесть, что в рассматриваемой теории используется только один свободный параметр.

На рис. 4 показаны графики энтропии идеального твердого раствора и полной энтропии для систем, указанных на рис. 3. Между рис. 4 и рис. 3 соблюдено соответствие: рис. 4а соответствует системе, показанной на рис 3а (т. е. $Ti-Mo$) и т. д. Из рис. 3 и 4 может быть сделан следующий вывод. Использование в расчетах более точного выражения для энтропии твердого раствора (более точного по сравнению с энтропией идеального твердого раствора) приводит к более точному расчету купола расслоения бинарных сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кауфман Л., Бернстейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. – М.: Мир, 1972. – 328 с.
2. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов/ Бондар А. А., Великанова Т. Я., Даниленко В. М. и др. – К.: Наук. думка, 1991. – 200 с.
3. Ансара И. Представление термодинамических свойств многокомпонентных сплавов// Диаграммы фаз в сплавах. – М.: Мир, 1986. – С. 142.
4. Смирнов А. А.. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1966. – 488 с.
5. Шерстенников Ю. В. Дослідження критичної точки бінодалі в статистико-термодинамічному підході // УФЖ. – 1998. – Т. 43, № 8. – С. 998-1001.
6. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1986. – 598 с.
7. Даниленко В. М., Шерстенников Ю. В. Введение в статистическую теорию в твердых телах. – Днепропетровск: Наука и образование, 2000. – 196 с.