

Квазиравновесные состояния твердых растворов

© М.А. Захаров

Новгородский государственный университет,
173003 Новгород, Россия

(Поступила в Редакцию 9 февраля 1998 г.
В окончательной редакции 23 июня 1998 г.)

Построена феноменологическая теория квазиравновесных состояний твердых растворов, содержащих не менее трех компонентов, в предположении, что подвижности атомов компонентов отличаются по порядку величин. Короткодействующие части межатомных взаимодействий учитываются с помощью введения собственных объемов атомов. Дальнодействующие части потенциалов учитываются в приближении эффективного поля. Уравнения для квазиравновесных компонентов в растворах выведены в пренебрежении подвижностью наименее подвижного компонента. Показано, что при неравномерном распределении этого компонента неравновесная критическая температура перестает быть единой в пределах образца и приобретает локальный характер. Вследствие этого в интервале температур между T_c^{\min} и T_c^{\max} в системе происходят процессы противоположной направленности — гомогенизация в одних участках и формирование границ раздела фаз в других.

Реальные физические системы типа твердых растворов, как правило, существенно неравновесны. В частности, неравновесность твердых растворов имеет место, если максимальное из времен релаксации в системе больше или порядка времени, прошедшего с момента изменения термодинамических условий. В данном аспекте представляют интерес промежуточные (квазиравновесные) состояния твердых растворов, содержащих более двух компонентов. Особенностью многокомпонентных растворов является иерархия подвижностей атомов различных компонентов [1,2], что позволяет для N -компонентной системы ввести совокупность характерных времен $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{N-1}$, играющих роль времен релаксации и связанных системой неравенств вида $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \dots \ll \tau_{N-1}$. Смысл этих характерных времен состоит в следующем.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное носит поэтапный характер. Сначала происходит эволюция распределения двух наиболее подвижных компонентов, приводящих к постоянству в пространстве их химических потенциалов. Соответствующее время релаксации обозначим через τ_1 . Менее подвижные компоненты играют роль "среды". На следующем этапе с характерным временем τ_2 следует учесть эволюцию третьего (по подвижности) компонента. Первые два компонента, будучи более быстрыми, также перераспределяются, сохраняя при этом постоянство своих химических потенциалов, а еще менее подвижные компоненты продолжают играть роль среды и т.д.

Состояния системы, в которых часть компонентов распределена в пространстве в соответствии с условием постоянства их химических потенциалов, будем называть квазиравновесными. Тем самым в квазиравновесных состояниях выполняется только часть условий термодинамического равновесия, а именно те, для достижения которых требуется время релаксации меньше, чем промежуток времени, прошедшего с последнего изменения внешних термодинамических параметров.

Анализ квазиравновесных состояний растворов будет осуществляться в рамках обобщенной решеточной модели [3], учитывающей возможные отличия удельных объемов компонентов (объемные эффекты) — из-за этих отличий понятия кристаллической решетки и вероятности заполнения "узлов" решетки разными компонентами становятся плохо определенными. Соответственно метод статических концентрационных волн, предложенный в работах Кривоглаза и Смирнова [4] при отсутствии объемных эффектов в однородных растворах, нуждается в обобщении. Обобщение на случай неоднородных растворов (без учета объемных эффектов) было выполнено в работе [5] (см. также [6]).

1. Обобщенная решеточная модель и равновесные состояния растворов

Будем полагать, что межатомные потенциалы в конденсированных системах могут быть разделены на две части: а) короткодействующую отталкивающую часть, препятствующую сближению атомов на малых расстояниях и учитываемую в дальнейшем введением "собственных объемов атомов" ω_i ; б) дальнодействующую часть, которая может быть учтена в приближении среднего поля.

Вероятно, впервые подобное феноменологическое разделение потенциалов на больших и малых расстояниях было введено Ван-дер-Ваальсом в его знаменитом уравнении состояния; корректное разделение "из первых принципов" для одномерных модельных систем было осуществлено в серии работ [7–9].

Следуя [3], введем локальную плотность числа частиц $n_i(\mathbf{r})$ и "собственный" (удельный) объем частицы ω_i ($i = 1, 2, \dots, m$, где m — число компонентов системы). Если удельные объемы всех компонентов системы одинаковы, то можно ввести представление о твердом растворе как решетке, узлы которой с определенными

вероятностями заполняются атомами компонентов. Заметим, что для однородных растворов соответствующие вероятности определяются соотношениями

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}. \quad (1)$$

Для твердых растворов имеет место корреляция в расположении атомов — невозможность попадания двух атомов в один узел решетки, аналогичная принципу Паули в координатном пространстве. В соответствии с этим в работе [10] постулируется унарная функция распределения в виде фермиевской функции

$$N(\mathbf{r}) = [\exp\{-\beta\mu + \beta\Phi(\mathbf{r})\} + 1]^{-1}, \quad (2)$$

$\Phi(\mathbf{r})$ — суммарный потенциал, действующий на атом в узле \mathbf{r} со стороны всех остальных атомов, $\beta = 1/T$ и μ — химический потенциал. Заметим, что помимо функции вида (2) существует бесконечно много других функций, удовлетворяющих ”принципу Паули”.

Вместо постулата (2) будем полагать, что плотности компонентов связаны между собой соотношением

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \quad (3)$$

называемым в дальнейшем условием плотной упаковки. Это соотношение учитывает интенсивное отталкивание частиц на малых расстояниях и, в частности, ограничение плотностей сверху

$$n_i(\mathbf{r}) \leq \frac{1}{\omega_i}. \quad (4)$$

Свободная энергия Гельмгольца $F = F_0 - TS$ для системы, содержащей m компонентов, в приближении регулярных растворов может быть записана в следующем виде

$$F = F_0 + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) dV, \quad (5)$$

где интегрирование ведется по всему объему системы V , F_0 — конфигурационная часть свободной энергии, а

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

— суммарная плотность частиц.

Найдем локальный химический потенциал i -го компонента.

$$\mu_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta F}{\delta n_i(\mathbf{r})} \right)_{n_j(\mathbf{r})} = \varphi_i(\mathbf{r}) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right), \quad (7)$$

где

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta F_0}{\delta n_i(\mathbf{r})} \right)_{n_j(\mathbf{r})}. \quad (8)$$

Условие химического равновесия i -го компонента (постоянство химического потенциала) при постоянной температуре с учетом (7) дает

$$\varphi_i(\mathbf{r}) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) = C_i, \quad (9)$$

где C_i — некоторые постоянные.

Конфигурационная часть свободной энергии в приближении самосогласованного поля с учетом только парных взаимодействий связана с распределением компонентов

$$F_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint V_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}'') n_j(\mathbf{r}') dV'' dV' \quad (10)$$

(V_{ij} — дальнедействующая часть межатомных потенциалов). Отсюда найдем $\varphi_i(\mathbf{r})$

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m \int V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV'. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (9), найдем

$$\sum_{j=1}^m \int V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) = C_i. \quad (12)$$

Эта система нелинейных интегральных уравнений описывает равновесные распределения компонентов в растворах.

В случае квазиравновесных распределений ситуация иная. Для пришедших в состояние промежуточного равновесия компонентов имеют место уравнения типа (12), а для менее подвижных компонентов — фиксированы их плотности.

В качестве простейшей иллюстрации рассмотрим тройные системы.

2. Квазиравновесные состояния тройных растворов и локальная критическая температура

Распределение компонентов в тройной системе задается локальными плотностями числа частиц $n_1(\mathbf{r}, t)$, $n_2(\mathbf{r}, t)$, $n_3(\mathbf{r}, t)$. Пронумеруем компоненты в порядке убывания подвижностей их атомов.

На масштабе времен $\tau \sim \tau_1$ распределение третьего (наименее подвижного) компонента практически не изменяется ($n_3(\mathbf{r}, t) \approx n_3(\mathbf{r}, 0) \equiv f_3(\mathbf{r})$), а первые два компонента приходят в состояние квазиравновесия

$$\mu_i = \sum_{j=1}^3 \int V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) = C_i, \quad (i = 1, 2). \quad (13)$$

Отсюда следует

$$n_1(\mathbf{r}) = \frac{1 - \omega_3 f_3(\mathbf{r})}{\omega_1} \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} \exp\left(\frac{A_2(\mathbf{r}) - A_1(\mathbf{r})}{T}\right) + 1 \right]^{-1},$$

$$n_2(\mathbf{r}) = \frac{1 - \omega_3 f_3(\mathbf{r})}{\omega_2} \left[\frac{\omega_1}{\omega_2} \exp\left(\frac{A_1(\mathbf{r}) - A_2(\mathbf{r})}{T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (14)$$

где

$$A_1(\mathbf{r}) = C_1 - \sum_{j=1}^3 \int V_{1j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV',$$

$$A_2(\mathbf{r}) = C_2 - \sum_{j=1}^3 \int V_{2j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV'. \quad (15)$$

Соотношения (14) имеют вид, аналогичный (но не идентичный из-за объемных эффектов) "фермиевскому распределению" (2).

Система уравнений (14) обобщает уравнения для равновесного распределения компонентов в бинарной системе [11] на случай квазиравновесного распределения двух компонентов в среде с малоподвижным третьим компонентом.

При известных условиях [11], обобщающих критерий Горского–Брэгга–Вильямса, в бинарной системе может происходить разделение на фазы. Разделение на фазы может происходить и в тройных системах, однако в условиях квазиравновесия (т.е. при фиксированном неравновесном распределении третьего компонента) соответствующие явления будут также неравновесными. Поскольку третий компонент играет роль внешнего поля, влияющего на фазовый переход, то в случае неравномерного распределения этого компонента его влияние в разных точках системы оказывается различным. В частности, критические температуры псевдобинарной системы, состоящей из двух подвижных компонентов плюс фиксированный третий компонент, в разных точках системы оказываются различными.

Ограничимся двумя простыми частными случаями: а) равномерное распределение третьего компонента; б) неравномерное распределение третьего компонента с масштабом неоднородности r_0 гораздо большим радиуса действия наиболее дальнедействующего из межатомных потенциалов r_1 .

Рассмотрим первый частный случай — равномерное распределение третьего компонента в системе: $f_3(\mathbf{r}) = f_3 = \text{const}$. Анализ системы уравнений (14) позволяет найти точку ветвления решений системы двух нелинейных уравнений, которая соответствует фазовому переходу в квазибинарной системе. При температуре ниже критической происходит разделение исходной однородной среды на две фазы, каждая из которых описывается соответствующей ветвью решения системы (14). Этим ветвям соответствуют одинаковые плотности малоподвижного компонента и разные составы относительно первого и второго компонентов.

Для нахождения критической температуры представим локальные концентрации в форме

$$n_1(\mathbf{r}) = n_1^0 + \delta n_1(\mathbf{r}), \quad n_2(\mathbf{r}) = n_2^0 + \delta n_2(\mathbf{r}), \quad (16)$$

где $\delta n_1(\mathbf{r})$ и $\delta n_2(\mathbf{r})$ — бесконечно малые отклонения локальных плотностей числа частиц компонентов от равновесных значений n_1^0 и n_2^0 соответственно. Тогда

$$\delta n_1(\mathbf{r}) = \alpha_1 \left\{ \int [V_{21}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \delta n_1(\mathbf{r}') dV' + \int [V_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \delta n_2(\mathbf{r}') dV' \right\},$$

$$\delta n_2(\mathbf{r}) = \alpha_2 \left\{ \int [V_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{21}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \delta n_1(\mathbf{r}') dV' + \int [V_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \delta n_2(\mathbf{r}') dV' \right\}, \quad (17)$$

где

$$\alpha_1 = \left(\frac{1 - \omega_1 n_1^0 - \omega_3 f_3}{1 - \omega_3 f_3} \right) \frac{n_1^0}{T}, \quad (18)$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{1 - \omega_2 n_2^0 - \omega_3 f_3}{1 - \omega_3 f_3} \right) \frac{n_2^0}{T}, \quad (19)$$

Заметим, что уравнения системы (17) не являются независимыми, а связаны соотношением $\delta n_1(\mathbf{r}) \omega_1 = -\delta n_2(\mathbf{r}) \omega_2$, что согласуется с условием плотной упаковки (3).

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} K_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= V_{21}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ K_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= V_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ K_{21}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= V_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{21}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ K_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= V_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (20)$$

После преобразования Фурье системы (17) получим

$$\begin{aligned} \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}) &= \alpha_1 \tilde{K}_{11}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}) + \alpha_1 \tilde{K}_{12}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_2(\mathbf{k}), \\ \delta \tilde{n}_2(\mathbf{k}) &= \alpha_2 \tilde{K}_{21}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_1(\mathbf{k}) + \alpha_2 \tilde{K}_{22}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}_2(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (21)$$

(тильдой над символом функции обозначено ее Фурье-преобразование).

В точке ветвления система интегральных уравнений (17) имеет нетривиальное решение, поэтому

$$\det(\alpha_i \tilde{K}_{ij}(\mathbf{k}) - \delta_{ij}) = 0. \quad (22)$$

Максимальная температура, при которой выполняется это условие, является критической и определяется соотношением

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{n_1^0 n_2^0}{1 - \omega_3 f_3} \max_{\{\mathbf{k}\}} \{ \omega_2 [\tilde{V}_{21}(\mathbf{k}) - \tilde{V}_{11}(\mathbf{k})] \\ &+ \omega_1 [\tilde{V}_{12}(\mathbf{k}) - \tilde{V}_{22}(\mathbf{k})] \}. \end{aligned} \quad (23)$$

Заметим, что критическая температура T_c не зависит от V_{13} и V_{23} — потенциалов парного взаимодействия частиц первых двух компонентов с малоподвижным третьим компонентом, что обусловлено предположением об однородности распределения атомов третьего компонента.

Отметим, что обычное условие расслоения Горского–Брэгга–Вильямса получается отсюда при условиях $\omega_1 - \omega_2$ и $f_3 = 0$

$$\min_{\{\mathbf{k}\}} [\tilde{V}_{11}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{22}(\mathbf{k}) - 2\tilde{V}_{12}(\mathbf{k})] < 0. \quad (24)$$

Перейдем ко второму случаю — неравномерному распределению третьего компонента с масштабом неоднородности r_0 , значительно превышающим r_1 — небольшой из радиусов действия межатомных потенциалов. Тогда в формуле (23) следует заменить f_3 на $f_3(\mathbf{r})$.

В соответствии с этим критическая температура, определяемая выражением (23), становится локальной

$$T_c = T_c(\mathbf{r}). \quad (25)$$

Отметим, что эта температура не является температурой равновесного фазового перехода, поскольку система не достигла полного термодинамического равновесия: химический потенциал третьего компонента зависит от координат.

Введем

$$T_c^{\min} = \min_{\{\mathbf{r}\}} T_c(\mathbf{r}), \quad T_c^{\max} = \max_{\{\mathbf{r}\}} T_c(\mathbf{r}), \quad (26)$$

— максимальную и минимальную локальные критические температуры. Тогда при $T_c^{\min} < T < T_c^{\max}$ в областях пространства с $T_c(\mathbf{r}) < T$ происходит гомогенизация системы по первым двум компонентам, а в областях с $T_c(\mathbf{r}) > T$ имеет место противоположный процесс — формирование границ раздела микрофаз.

Таким образом, в тройной системе с существенно различающимися временами релаксаций могут реализовываться неравновесные фазовые переходы в соответствующих квазибинарных системах. При этом существует конечный температурный интервал, определяемый степенью неоднородности наименее подвижного компонента, в котором в системе одновременно протекают процессы противоположной направленности — гомогенизация и формирование границ раздела микрофаз.

В заключение остановимся на перспективах дальнейших исследований квазиравновесных состояний тройных твердых растворов в рамках обобщенной решеточной модели. Представляет интерес рассмотрение кинетики таких процессов — имеется в виду оценка времен релаксаций τ_1 и τ_2 , с одной стороны, и изучение временной эволюции распределений компонентов тройной системы в пространстве. Кроме того, интересен случай достижения полного равновесия системы, который по аналогии с (13) может быть описан системой трех нелинейных

интегральных уравнений вида $\mu_i = C_i$ ($i = 1, 2, 3$). Рассмотрению этих вопросов будет посвящена следующая статья.

Автор благодарен А.И. Олемскому за обсуждение работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [2] Б.Я. Любов. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. Мир, М. (1981). 296 с.
- [3] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. ФММ **95**, 2, 261 (1985).
- [4] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.
- [5] А.И. Олемской. ФММ **51**, 5, 917 (1981).
- [6] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. Изд-во МГУ, М. (1987). 336 с.
- [7] М. Кас, Г.Е. Uhlenbeck, Р.С. Hemmer. J. Math. Phys. **4**, 2, 216 (1963).
- [8] Г.Е. Uhlenbeck, Р.С. Hemmer, М. Кас. J. Math. Phys. **4**, 2, 229 (1963).
- [9] Р.С. Hemmer, М. Кас, Г.Е. Uhlenbeck. J. Math. Phys. **5**, 1, 60 (1964).
- [10] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [11] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск (1985). С. 173.