

УДК: 544.344.01

Л. Клиггер¹, Б.С. Бокштейн², А.О. Родин²

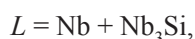
¹ Технический университет «Технион», Израиль

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

МОДЕЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ И ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ¹

Существует много попыток связать зернограничную сегрегацию (ЗГС) компонента в сплаве с фазовой диаграммой соответствующей системы [1 – 8]. Главная идея заключается в том, что ЗГС ведет к образованию в границе зерна (ГЗ) ассоциатов атомов с атомной конфигурацией, очень близкой к фазе в зерне. Электронная структура и химические связи в этих ассоциатах также напоминают таковые в объемной фазе. Некоторые расчеты подтверждают эту идею: например, в работе [6] показано, что локальное окружение фосфора в ГЗ железа напоминает Fe_3P с ковалентными связями, а в работах [7, 8] аналогичные расчеты сделаны для системы Ni–S.

Недавний анализ экспериментальных данных для систем Cu–Sb, Fe–P и Sn–Bi показал, что концентрация насыщения первого (от поверхности скола) слоя в ГЗ близка к составу ближайшей (согласно фазовой диаграмме) фазы [9 – 11]. Аналогичное заключение было сделано в работе [12], в которой на основе анализа Мессбауэровских данных было показано, что атомная доля атомов Fe в наиболее обогащенном ими слое ГЗ в системе Al–Fe очень близка к составу $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – ближайшего интерметаллида. Похожая ситуация возникает в системе Nb–Si, в которой при 1920 °C в сплаве с 18,7 % Si протекает эвтектическая реакция



а при 1770 °C силицид ниобия распадается по эвтектической реакции



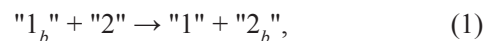
Принимая эту идею как факт, авторы предлагают модель, позволяющую построить изотермы ЗГС и энергии ГЗ (поверхностного натяжения) с учетом возможного фазового перехода в ГЗ для систем с ограниченной растворимостью.

Модель

Используем приближение Гуггенгейма-Жуховицкого [13, 14], согласно которому поверхность (или ГЗ)

рассматривается как тонкая однородная пластина с постоянным числом атомов на единицу площади. Эта пластина, зернограничная фаза, имеет состав, активности компонентов и другие термодинамические свойства, отличные от объемной фазы. В целях упрощения предположим, что обе фазы, в зерне и в ГЗ, идеальные растворы и, следовательно, активности компонентов равны их концентрациям.

Обе фазы обмениваются атомами (реакция адсорбционного обмена):



где индекс b относится к ГЗ.

Принимая во внимание условие равновесия процесса (1)

$$\mu_{b1} + \mu_2 = \mu_1 + \mu_{b2} \quad (2)$$

и выражение для химического потенциала компонента k в идеальном растворе

$$\mu_k = \mu_k^0 + kT \ln(X_k), \quad (3)$$

получим изотерму адсорбции МакЛина [15]

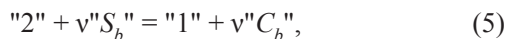
$$X_{b2} = \frac{bX_2}{1 - X_2 + bX_2}, \quad (4)$$

где X_{bk} и X_k – атомные доли компонента k в зернограничной и объемной фазах, а b – постоянная сегрегации.

Уравнения (1) – (4) справедливы внутри интервала растворимости обеих фаз. Исходя из предположения об идентичности химической природы ассоциатов в ГЗ и ближайшей по составу (по фазовой диаграмме) фазы в объеме (X_c), естественно также предположить, что если концентрация в зернограничной фазе достигает предела растворимости (X_0) (это происходит, когда концентрация в объемной фазе еще далека от предела растворимости), в ГЗ образуются ассоциаты состава X_c . Второе положение модели: начиная с этого момента, зернограничная фаза представляет собой квазиатомную смесь двух компонентов: твердого раствора с постоянной концентрацией X_0 и ассоциатов («молекул» химического соединения) с концентрацией X_c . Обмен

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного контракта от 18 августа 2011 г. № 16.513.12.3009

атомами между зернограничной и объемной фазами происходит в соответствии с реакцией



т.е. один атом компонента "2" из объема и ν атомов ЗГ твердого раствора (S_b) обмениваются с одним атомом компонента "1" из объема и атомами химического соединения – ассоциата (C_b) в ГЗ.

Стехиометрический коэффициент ν следует из баланса количества вещества:

$$\nu = (X_C - X_0)^{-1}.$$

Изотерма сегрегации

Связь между составами зернограничной и объемной фаз можно найти из условия равновесия процесса (5) по аналогии с (2):

$$\nu \mu_{bs} + \mu_2 = \mu_1 + \nu \mu_{bc}, \quad (6)$$

где μ_{bs} и μ_{bc} – химические потенциалы квазикомпонентов " S_b " и " C_b "

$$\mu_{bc} = \mu_{bc}^0 + \frac{kT}{n} \ln(X_{bc}), \quad \mu_{bs} = \mu_{bs}^0 + \frac{kT}{n} \ln(X_{bs}), \quad (7)$$

где X_{bc} и X_{bs} – атомные доли квазикомпонентов в зернограничной фазе – ассоциатов и твердого раствора; n – эффективный размер квазикомпонентов, выраженный в числе атомов.

Суммарная концентрация компонента "2" в ГЗ:

$$x_{b2} = X_C X_{bc} + X_0 X_{bs}. \quad (8)$$

Подставляя (7), (8) в (6), получим изотерму адсорбции (сегрегации) в явной форме:

$$X_{b2} = X_0 + (X_C - X_0) \frac{b'(X_2)^{\nu}}{(1 - X_2)^{\nu} + b'(X_2)^{\nu}}, \quad (9)$$

где b' – постоянная сегрегации для процесса (5).

Из уравнения (9) следует, что с ростом объемной концентрации концентрация в ГЗ стремится к постоянному пределу X_C , соответствующему составу объемной фазы (рис. 1).

Обозначим через X^0 значение объемной концентрации второго компонента, при котором концентрация в ГЗ достигает значения предела растворимости в объеме X_0 . Эту величину можно найти из (4):

$$X^0 = \frac{X_0}{X_0 + b(1 - X_0)}. \quad (10)$$

Для малых концентраций $X_2 < X^0$ концентрация в ГЗ следует изотерме МакЛина (4), но в интервале концент-

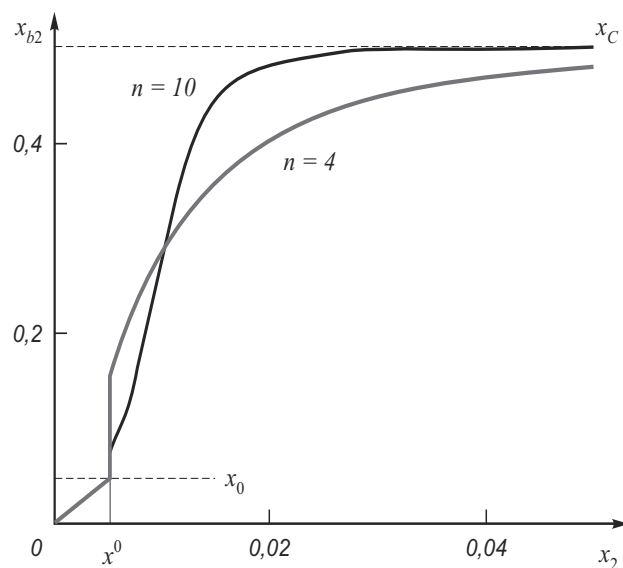


Рис. 1. Изотерма сегрегации ($b = 10$; $b' = 100$; $X_C = 0,5$; $X_0 = 0,05$)

раций $X_2 > X^0$ она следует изотерме (9). Таким образом, при концентрации $X_2 = X^0$ возникает скачок концентрации в ГЗ. Он соответствует концентрационному фазовому переходу в ГЗ. Величина скачка стремится к нулю, если n (размер ассоциата) возрастает.

Изотерма поверхностного натяжения

Согласно адсорбционному уравнению Гиббса, при постоянной температуре

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \quad (11)$$

где Γ_k и μ_k – Гиббсова адсорбция (поверхностное сгущение k -ого компонента, сегрегация в нашем случае) и химический потенциал k -ого компонента.

В приближении Гуггенгейма – Жуховицкого

$$\Gamma_k = \delta(C_{bk} - C_k), \quad (12)$$

где C_{bk} и C_k – атомные плотности k -ого компонента в зернограничной и объемной фазах, δ – эффективная ширина ГЗ.

Подставляя (3), (12) в (11), получим

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial X_2} \right)_{P,T} = -N_b kT \frac{X_{b2} - X_2}{X_1 X_2}, \quad (13)$$

где $N_b = \delta(C_{b1} + C_{b2})$ – суммарное число атомов на единицу площади ГЗ и $X_{b2} = C_{b2}/(C_{b1} + C_{b2})$ – атомный состав ГЗ.

Интегрируя это уравнение с учетом изотерм (4) и (9), получим для концентрационного интервала $X_2 < X^0$ изотерму Жуховицкого

$$\gamma = \gamma_1 - N_b kT \ln(1 - X_2 + bX_2) \approx \gamma_1 - N_b kT \ln(1 + bX_2), \quad (14)$$

где γ_1 – поверхностное натяжение первого компонента.

В концентрационном интервале $X_2 > X^0$ поверхностное натяжение будет описываться новой изотермой [соответствующей уравнению (9)]. Рассмотрим для простоты случай сильно разбавленного раствора в системе с малой растворимостью ($X_0 \ll X_C$, $X_2 \ll 1$, $X_2 \ll X_{b2}$). После интегрирования новая изотерма имеет вид

$$\gamma \approx \text{const} - N_b kT \ln(1 + b'X_2^v). \quad (15)$$

Эта изотерма схематически показана на рис. 2, из которого видно, что поверхностное натяжение является непрерывной функцией объемной концентрации, однако его производная испытывает скачок в точке зерно-границного фазового перехода. Это типично для фазовых переходов первого рода в объеме.

Как следует из уравнений (4) и (9), скачок концентрации в точке ЗГ фазового перехода равен

$$\Delta X_{b2} = (X_C - X_0) \frac{[b'X_0 / b(1 - X_0)]^v}{1 + [b'X_0 / b(1 - X_0)]^v}. \quad (16)$$

Для случая $b'X_0/b < 1$ скачок стремится к нулю, если n (размер ассоциата) возрастает. В такой ситуации мы приближаемся к фазовому переходу второго рода, когда поверхностное натяжение и его первые производные являются непрерывной функцией состава, а вторые производные испытывают скачок.

Выводы. Предложена модель ЗГ сегрегации (адсорбции) в системах с ограниченной растворимостью. Согласно модели фаза на границах зерен представляет собой квазиатомную смесь двух компонентов: ЗГ твердого раствора с постоянной концентрацией, соответствующей пределу растворимости в объеме, и ассоциатов с концентрацией, равной составу ближайшего по фазовой диаграмме химического соединения в объеме. Модель позволяет получить изотермы сегрегации и поверхностного натяжения, а также предсказывает концентрационный фазовый переход в системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями.

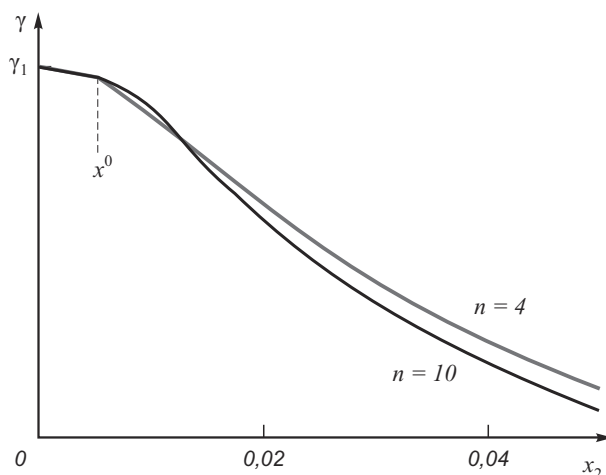


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения ($b = 10$; $b' = 100$; $X_C = 0,5$; $X_0 = 0,05$)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокштейн Б.С., Гельцер И.С., Гликман Е.Э., Никольский Г.С. // Сб. науч. тр. ВПИ. – Воронеж: 1988. С. 4.
2. Briant C. // Metallurgical Transaction. 1990. No. 21A. P. 2339 – 2345.
3. Treglia G., Legrand B., Eugene J. et al // Physical Review. 1991. No. 44B. P. 5842 – 5850.
4. Bernardini J., Gas P. // Defect and Diffusion Forum. 1993. No. 95 – 98. P. 393 – 397.
5. Mishin Y., Herzig Chr. // Material Science and Engineering. 1999. No. 260A. P. 55 – 74.
6. Hashimoto M., Wakayama S., Yamamoto R., Doyama M. // Acta Metallurgica. 1984. No. 32. P. 13 – 21.
7. Losch W. // Acta Metallurgica. 1979. No. 27. P. 1885 – 1890.
8. Briant C.L., Banerji S.K. // Metallurgica Transactions. 1979. No. 10A. P. 1729 – 1736.
9. Смирнов А.Н. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 9. С. 28 – 30.
10. Бокштейн Б.С., Смирнов А.Н. // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2004. № 2. С. 63 – 65.
11. Смирнов А.Н. // Поверхность. 2005. № 2. С. 224 – 228.
12. Bokstein B.S., Rodin A.O., Smirnov A.N. // Z. Metallkunde. 2004. No. 95. P. 122 – 126.
13. Guggenheim E.A., Adam N.K. // Proceedings of Royal Society. 1933. No. A139. P. 216 – 229.
14. Жуховицкий А.А. // Журнал физической химии. 1941. № 15. С. 296 – 309.
15. D. McLean Grain Boundaries in Metals. – Oxford: Clarendon Press, 1957. – 327 с.

© 2012 г. Л. Клиггер, Б.С. Бокштейн, А.О. Родин
Поступила 27 сентября 2011 г.