

ВОЗМОЖНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА AB НА ОСНОВЕ ГЦК-, ОЦК- И ПК-РЕШЕТОК

© 2012 г. А. М. Искандаров, С. В. Дмитриев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

E-mail: a.iskandarov@gmail.com

E-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

Предложен простой компьютерный алгоритм описания всех возможных энергетических состояний сплава стехиометрического состава, и его применение иллюстрируется для сплавов состава AB на основе ГЦК-, ОЦК- и ПК-решеток. В основе алгоритма лежит метод концентрационных волн, использующий приближение жестких сфер и учитывающий парные взаимодействия атомов в нескольких первых координационных сферах.

ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные сплавы и интерметаллидные соединения находят применение в технике благодаря ряду уникальных свойств, например они нередко обладают повышенной твердостью, могут демонстрировать повышение предела текучести с ростом температуры, их свойства можно изменять в широких пределах, варьируя состав и степень упорядочения. Имеется большое количество работ по теории упорядочивающихся сплавов, где обсуждаются способы описания ближнего и дальнего порядка, типы и кинетика фазовых переходов порядок–беспорядок, описываются структурные и энергетические характеристики дефектов [1–6]. Значительную помощь в развитии представлений об упорядочивающихся сплавах могут оказать методы компьютерного моделирования [7, 8].

Представляет интерес решение задачи об описании всех возможных энергетических состояний, реализуемых в сплаве заданного стехиометрического состава с заданной кристаллической решеткой в предположении, что энергии межатомных взаимодействий могут принимать любые значения. При этом учитываются парные связи атомов в нескольких первых координационных сферах. В настоящей работе предлагается эффективный компьютерный алгоритм, позволяющий решить поставленную задачу. В основе алгоритма, использующего приближение жестких сфер и предположение о парности межатомных взаимодействий, лежит метод концентрационных волн [1]. В [9, 10] данный алгоритм успешно использовался для решения поставленной задачи для двумерных сплавов стехиометрии AB на основе квадратной и гексагональной решеток. В настоящей работе применение алгоритма иллю-

стрируется на примере сплава состава AB на основе гранецентрированной кубической (ГЦК), объемно центрированной кубической (ОЦК) и примитивной кубической (ПК) решеток, при учете парных межатомных взаимодействий в первых двух координационных сферах.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Заданы:

- стехиометрия сплава (AB);
- тип решетки (ГЦК-, ОЦК- и ПК-решетки);
- число координационных сфер взаимодействия атомов (две первые сферы).

Требуется перечислить все возможные энергетические состояния сплава, которые характеризуются средним на один атом числом связей разных типов в каждой из учитываемых координационных сфер.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Соотношения, приводимые в данном разделе, справедливы для бинарного сплава стехиометрического состава A_nB_m , заданного на решетке любой размерности.

Под d -мерной решеткой понимается совокупность точек d -мерного пространства

$$\mathbf{x} = \xi_1 \mathbf{v}_1 + \dots + \xi_d \mathbf{v}_d, \quad (1)$$

где $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_d$ – система линейно независимых векторов, а ξ_1, \dots, ξ_d пробегает все целые числа.

Пусть атомы сплава располагаются в узлах решетки, у которой в i -й координационной сфере имеется N_i атомов. Концентрации атомов сортов A и B суть соответственно

$$c_A = \frac{n}{n+m}, \quad c_B = \frac{m}{n+m}, \quad (2)$$

Через $p_{KL}^{(i)}$ обозначим вероятность того, что в i -й координационной сфере атома сорта K находится атом сорта L . В бинарном сплаве A_nB_m существуют следующие связи между вероятностями $p_{AA}^{(i)}$, $p_{BB}^{(i)}$, $p_{AB}^{(i)}$ и $p_{BA}^{(i)}$:

$$\begin{aligned} p_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} &= 1, & p_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} &= 1, \\ c_A(p_{AA}^{(i)} - c_A) &= c_B(p_{BB}^{(i)} - c_B). \end{aligned} \quad (3)$$

Наличие трех связей означает, что структура сплава однозначно определяется, например, вероятностями $p_{AA}^{(i)}$.

Обозначим через $\varphi_{KL}^{(i)}$ энергию связи пары атомов сортов K и L , каждый из которых расположен в i -й координационной сфере другого.

Потенциальная энергия сплава в расчете на один атом, при учете взаимодействия атомов в I первых координационных сферах, запишется в виде

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} & (c_A p_{AA}^{(i)} \varphi_{AA}^{(i)} + c_A p_{AB}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + \\ & + c_B p_{BA}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + c_B p_{BB}^{(i)} \varphi_{BB}^{(i)}). \end{aligned} \quad (4)$$

Энергия полностью разупорядоченного состояния сплава определяется выражением (4) для $p_{AA}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = c_A$, $p_{BB}^{(i)} = p_{AB}^{(i)} = c_B$, что дает

$$E_{disord.} = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} (c_A^2 \varphi_{AA}^{(i)} + c_B^2 \varphi_{BB}^{(i)} + 2c_A c_B \varphi_{AB}^{(i)}). \quad (5)$$

Выберем энергию $E_{disord.}$ в качестве точки отсчета и охарактеризуем энергию любого сплава разностью

$$\Delta E = E - E_{disord.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I N_i \alpha_i \omega_i, \quad (6)$$

где введены параметры ближнего порядка Каули [11]:

$$\alpha_i = c_A(p_{AA}^{(i)} - c_A), \quad (7)$$

и энергии упорядочения

$$\omega_i = \varphi_{AA}^{(i)} + \varphi_{BB}^{(i)} - 2\varphi_{AB}^{(i)}. \quad (8)$$

При выводе соотношений (6)–(8) воспользовались (3) и тем, что $c_A + c_B = 1$.

Как видно из (6), энергия рассматриваемого сплава однозначно определяется координационными числами N_i , энергиями упорядочения ω_i , а также параметрами порядка α_i .

Легко дать верхнюю оценку диапазона изменения параметров порядка α_i . Действительно, вероятность может изменяться в диапазоне $0 \leq p_{AA}^{(i)} \leq 1$, тогда из (7) получаем

$$-c_A^2 \leq \alpha_i \leq c_A(1 - c_A). \quad (9)$$

Данная оценка не учитывает некоторых ограничений, которые накладываются на вероятности $p_{AA}^{(i)}$ в различных координационных сферах, и поэтому действительные границы изменения параметров порядка α_i могут оказаться более узкими. Дать более точных верхних оценок границ изменения параметров порядка нельзя, так как в данной работе определение диапазона их изменения проводится с помощью достаточно универсального компьютерного алгоритма.

Несложно доказать, что в самом общем случае область возможных значений параметров α_i является выпуклой. Это следует из того, что если рассмотреть две различные структуры сплава с параметрами α_i' и α_i'' , то структура, составленная из доменов этих структур, будет лежать в пространстве параметров порядка на отрезке, соединяющем точки α_i' и α_i'' , ближе к той из них, чья объемная доля больше. Фигура, которой принадлежат все точки отрезка, соединяющем любую пару ее точек, по определению – выпуклая.

Необходимо отметить, что одним и тем же значениям α_i может соответствовать бесконечно много различных структурных состояний, и средняя энергия всех состояний будет одинакова. Иначе говоря, если в пространстве параметров α_i рассмотреть два пересекающихся отрезка (α_i' , α_i'') и (α_i''' , α_i''''), то структура, соответствующая точке пересечения этих отрезков, может быть получена как из доменов структур α_i' , α_i'' , так и доменов структур (α_i''' , α_i''''). Поэтому, описав область возможных значений параметров α_i , дадим описание всех возможных энергетических, но неструктурных состояний сплава.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА ДЛЯ СПЛАВОВ СТЕХИОМЕТРИИ AB

В данной работе рассматриваются трехмерные ГЦК-, ОЦК- и ПК-решетки, порождаемые следующими системами векторов:

$$\mathbf{v}_1 = (2, 0, 0), \quad \mathbf{v}_2 = (1, 1, 0), \quad \mathbf{v}_3 = (1, 0, 1), \quad (10)$$

$$\mathbf{v}_1 = (2, 0, 0), \quad \mathbf{v}_2 = (0, 2, 0), \quad \mathbf{v}_3 = (1, 1, 1), \quad (11)$$

$$\mathbf{v}_1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{v}_2 = (0, 1, 0), \quad \mathbf{v}_3 = (0, 0, 1). \quad (12)$$

Координационные числа ГЦК-решетки: $N_1 = 12$, $N_2 = 6$, ОЦК-решетки: $N_1 = 8$, $N_2 = 6$, ПК-решетки: $N_1 = 6$, $N_2 = 12$.

Для определения диапазона изменения параметров порядка α_i использовалась модификация метода концентрационных волн [1]. Рассматривается расчетная ячейка с периодическими граничными условиями, содержащая $N_x \times N_y \times N_z$

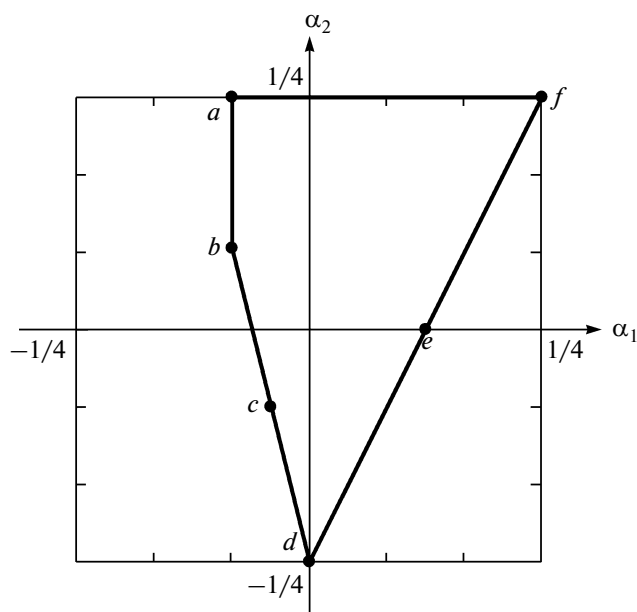


Рис. 1. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 для сплава AB на ГЦК-решетке.

атомов в объеме, определенном векторами $N_x \mathbf{v}_1$, $N_y \mathbf{v}_2$, $N_z \mathbf{v}_3$. Далее вычисляются значения

$$C_{ijkl} = \sum_{s=1}^3 \sin \left(\frac{2\pi i k_x^{(s)}}{N_x} + \frac{2\pi j k_y^{(s)}}{N_y} + \frac{2\pi l k_z^{(s)}}{N_z} + \varepsilon_s \right), \quad (13)$$

где $0 \leq i \leq N_x$, $0 \leq j \leq N_y$, $0 \leq l \leq N_z$. Компоненты векторов $k^{(1)}$, $k^{(2)}$, $k^{(3)}$ в (13) имеют целочисленные значения $0 \leq k_x^{(1)}$, $k_x^{(2)}$, $k_x^{(3)} \leq N_x$, $0 \leq k_y^{(1)}$, $k_y^{(2)}$, $k_y^{(3)} \leq N_y$, $0 \leq k_z^{(1)}$, $k_z^{(2)}$, $k_z^{(3)} \leq N_z$. Сдвиги фаз ε_1 , ε_2 , ε_3 введены для того, чтобы избежать обращения чисел C_{ijl} в ноль.

С помощью чисел C_{ijl} проводится заполнение узлов расчетной ячейки атомами сортов A и B таким образом, что узлу с номером (i, j, l) приписывается сорт A , если $C_{ijl} > 0$, и сорт B , если $C_{ijl} < 0$. После заполнения ячейки атомами проверяется соблюдение стехиометрии, если она нарушена, то данная структура не рассматривается. Для структур со стехиометрией AB рассчитываются параметры ближнего порядка α_i для двух координационных сфер и отображаются точкой на плоскости (α_1, α_2) . Данная процедура выполняется для всех возможных векторов $k^{(1)}$, $k^{(2)}$, $k^{(3)}$, что при достаточно больших N_x , N_y и N_z дает возможность получить представление о диапазонах возможного изменения параметров порядка α_i .

Описанный алгоритм намного более эффективен, чем метод полного перебора расположения атомов сортов A и B по ячейке периодичности,

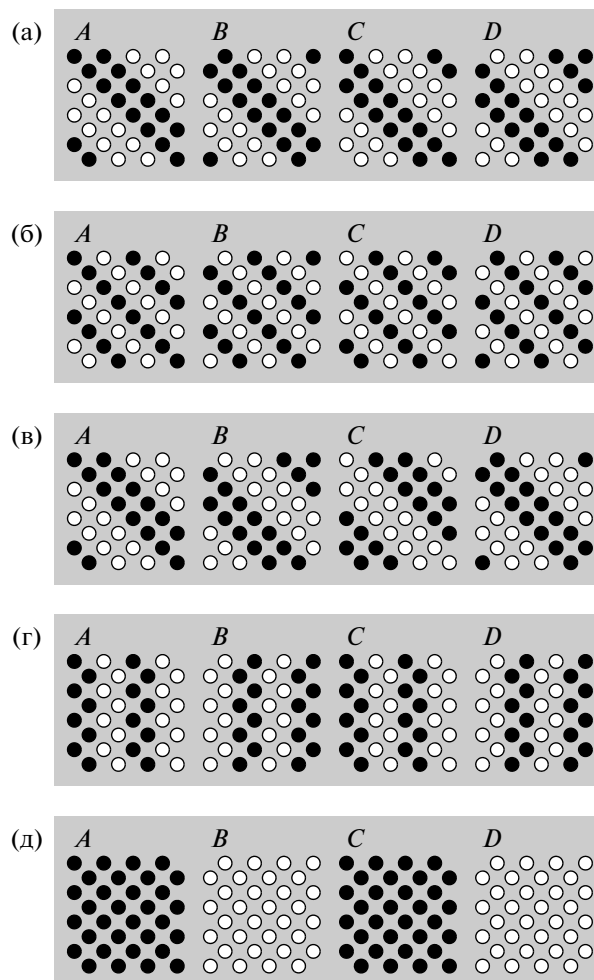


Рис. 2. Примеры структур, реализуемых на ГЦК-решетке в соответствующих точках, отмеченных на рис. 1. Структуры а–д соответствуют точкам а–е. Приведены фрагменты четырех последовательных плоскостей (001) типа A , B , C , D , периодическим повторением которых в направлении $[001]$ получаются данные структуры.

поскольку применение последнего ограничено сравнительно малыми размерами ячейки N_x , N_y и N_z , что не позволяет описать некоторые из возможных структур.

Далее приводятся области изменения параметров α_i для сплавов состава AB на основе ГЦК-, ОЦК- и ПК-решеток и дается полное описание энергетических состояний этих сплавов. В расчетах, используя (13), принимали $N_x = N_y = N_z = 20$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 10^{-3}$.

Сплав AB на ГЦК-решетке. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 приведена на рис. 1, а на рис. 2 показаны типы сплавов, соответствующих точкам а–е данной области. Структура, представленная на рис. 2д, представляет собой сверхструктуру $L1_0$. Структу-

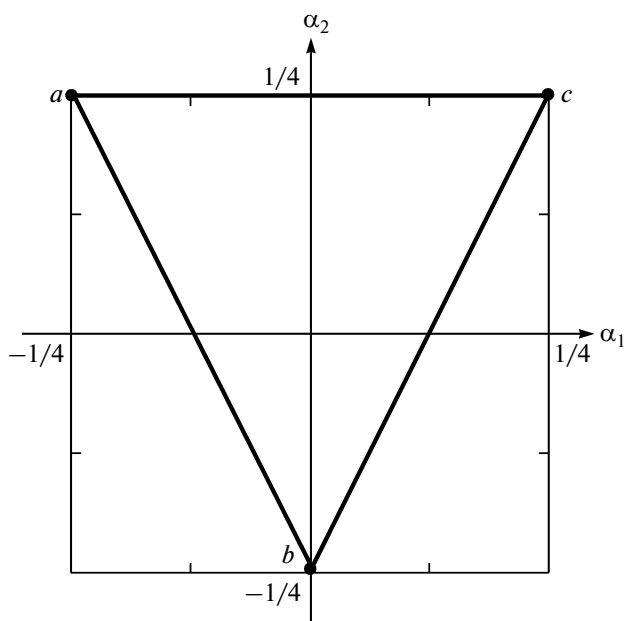


Рис. 3. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 для сплава AB на ОЦК-решетке.

ре f соответствует спиноподальный распад сплава на чистые компоненты.

Сплав AB на ОЦК-решетке. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 приведена на рис. 3, а на рис. 4 показаны типы сплавов, соответствующих вершинам a и b данной области. На рис. 4б представлена сверхструктура $B2$. Вершине c соответствует спиноподальный распад сплава на чистые компоненты.

Сплав AB на ПК-решетке. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 приведена на рис. 5, а на рис. 6 показаны типы сплавов, соответствующих вершинам $a-f$ данной

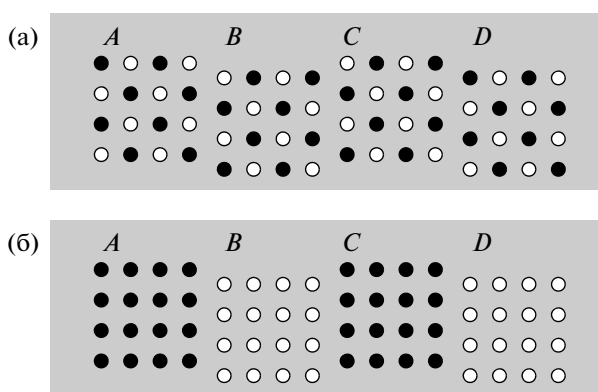


Рис. 4. Примеры структур, реализуемых на ОЦК-решетке в соответствующих точках, отмеченных на рис. 3. Структуры a и b соответствуют точкам a и b . Структуры образуются периодическим повторением плоскостей (100) типа A, B, C, D в направлении $[001]$.

области. Вершине g соответствует спиноподальный распад сплава на чистые компоненты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в работе компьютерный алгоритм определения области возможных значений параметров ближнего порядка сплава стехиометрического состава проиллюстрирован на примере сплава состава AB на трех типах решетки кубической симметрии. Алгоритм легко адаптируется на случай бинарных сплавов другой стехиометрии путем размещения атомов сорта A в узлах $C_{ijl} \geq \delta$ и сорта $B - C_{ijl} < \delta$, где C_{ijl} определяются (13), а величина δ выбирается из условия получения желаемой стехиометрии.

Результаты для ПК-решетки не имеют практического значения, поскольку упорядоченные сплавы на ее основе неизвестны. С другой стороны, представленные на рис. 1–4 результаты для ГЦК- и ОЦК-решеток могут представлять интерес для практики, поскольку они дают наглядное представление о возможных типах структур и о влиянии вторых соседей на формирование этих структур. Например, можно сделать вывод, что сверхструктура $L1_0$, соответствующая точке e на рис. 1, может реализоваться в сплавах, где энергия упорядочения для вторых соседей ω_2 невелика по сравнению с ω_1 , так как для этой структуры параметр порядка во второй сфере $\alpha_2 = 0$. Однако для того чтобы могла реализоваться сверхструктура $B2$, соответствующая точке b на рис. 3, энергия упорядочения на второй сфере должна быть заметной. Если для конкретных компонент бинар-

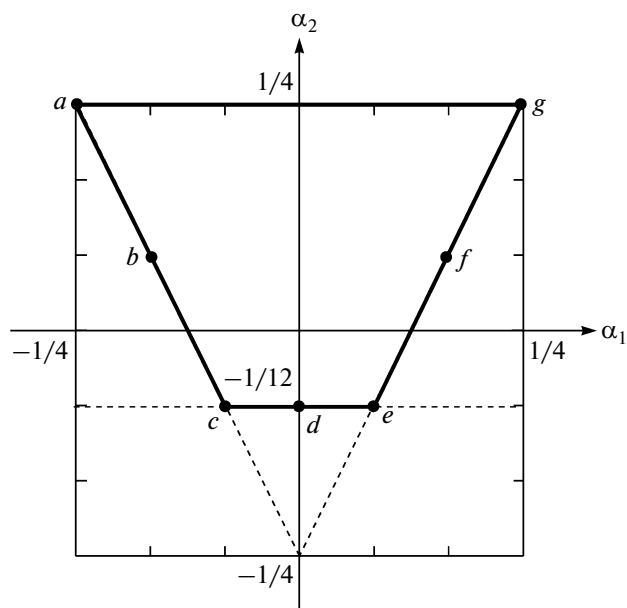


Рис. 5. Область допустимых значений параметров ближнего порядка α_1 и α_2 для сплава AB на ПК-решетке.

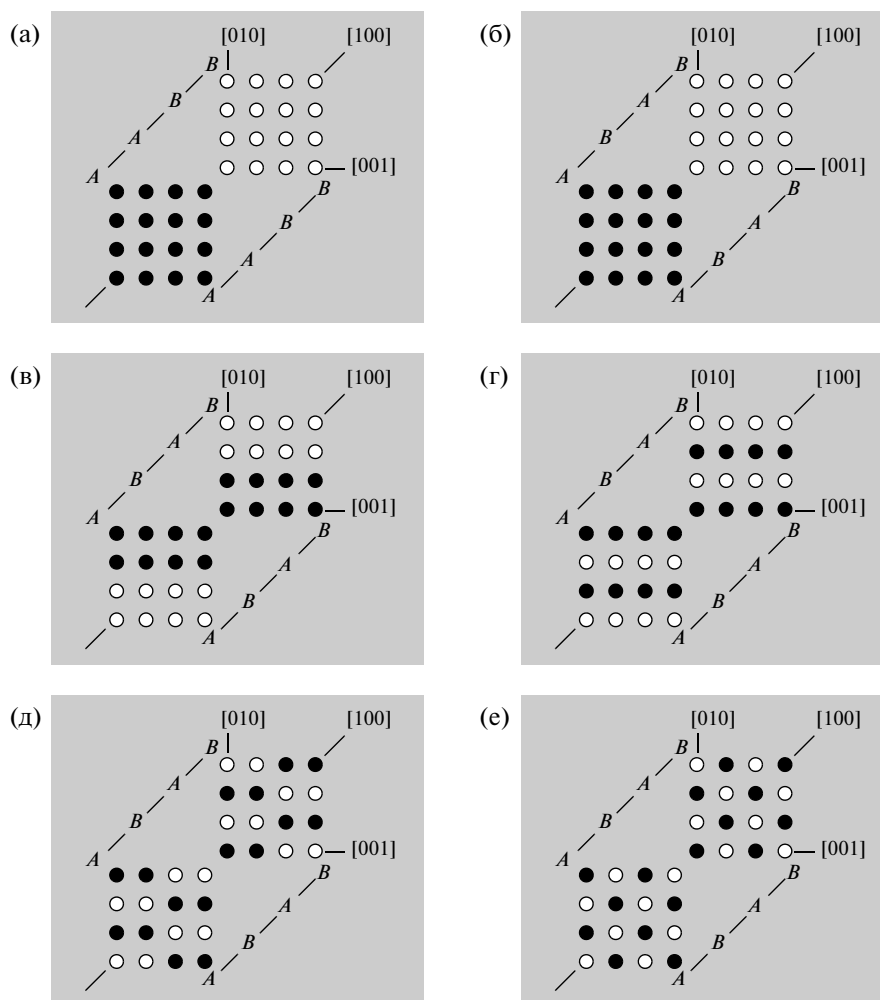


Рис. 6. Примеры структур, реализуемых на ПК-решетке. Показано чередование плоскостей (001) для соответствующих точек в пространстве параметров порядка, отмеченных на рис. 5. Структуры а–е соответствуют точкам а–f.

ного сплава известны энергии упорядочения ω_1 и ω_2 , то легко определить наиболее выгодный из возможных типов структур, соответствующий наименьшей энергии ΔE , определяемой (6). Этот тип структуры будет располагаться на границе области возможных изменений параметров α_i в направлении антиградиента изменения E как функции α_i .

Таким образом, результаты данной работы могут быть использованы для установления зависимости между энергиями парных межатомных взаимодействий и структурой сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00695-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
3. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода

порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурой $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_d$. Томск: Изд-во науч.-техн. лит., 2007. 268 с.

4. Матвеева Н.Н., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука, 1989. 247 с.
5. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 173 с.
6. Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Жданов А.Н. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995. 256 с.
7. Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Ломских Н.В., Старостенков М.Д. // Изв. вузов. Физика. 1997. № 3. С. 73.
8. Андрухова О.В., Козлов Э.В., Дмитриев С.В., Старостенков М.Д. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1456.
9. Искандаров А.М., Дмитриев С.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2010. № 3. С. 12.
10. Кистанов А.А., Искандаров А.М., Дмитриев С.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. № 1. С. 46.
11. Cowley J.M. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1648.