

УДК 536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДВОЙНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Ю. П. Заричняк^{1, *}, А. Э. Рамазанова², С. Н. Эмиров²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия

*E-mail: zarich4@gmail.com

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Предложен метод расчета теплопроводности сплавов — двойных непрерывных неупорядоченных твердых растворов. Метод служит для оценки теплопроводности различных сплавов — непрерывных твердых растворов еще на этапе разработки новых материалов с заранее заданными свойствами при минимальном объеме исходной информации, и позволяет существенно сократить затраты времени и средств на создание пробных образцов и измерение их свойств.

DOI: 10.31857/S0367676520090409

Сплавы группы непрерывных неупорядоченных твердых растворов (растворов замещения) образуются путем замещения атомов/соединений одного из компонентов в узлах кристаллической решетки атомами/соединениями второго компонента с одинаковым типом кристаллической решетки. Различие атомных объемов компонентов не должно превышать 10–15%. Для двойных систем с неограниченной растворимостью компонентов характерна вогнутая форма кривой проводимости — концентрация с одним минимумом, глубина которого по отношению к проводимости компонентов λ_A и λ_B зависит от соотношения проводимости компонентов и твердого раствора с эквипотенциальной/эквивалентной $x_A = x_B = 50$ ат. % концентрацией компонентов. Например, в сплаве медь-никель минимальное значение теплопроводности λ_{AB} сплава эквипотенциальной концентрации компонентов в 20 раз меньше теплопроводности меди [1].

Последнее качественно объясняется следующим образом. Атомы примеси B изменяют свойства исходного компонента A . Каждый атом примеси компонента B может рассматриваться как дефект микроструктуры компонента A . Ввиду изменения массы атома, замещенного атомом примеси, упругих сил взаимодействия с соседними частицами, электрического заряда, плотности электронов вблизи примеси происходит более интенсивное рассеяние носителей тепловой энергии. Усиление рассеяния носителей на дефектах приводит к уменьшению проводимости твердого раствора.

Концентрация дефектов в единице объема компонента A нарастает пропорционально кон-

центрации примесей, достигая максимума при эквипотенциальной или эквивалентной концентрациях. Дальнейшее увеличение содержания компонента B можно рассматривать как уменьшение концентрации примеси (компонента A), что равносильно снижению концентрации дефектов в единице объема компонента B , сопровождающееся увеличением теплопроводности твердого раствора по мере движения от минимума в компоненту B .

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ДВОЙНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Нам неизвестны примеры решения задачи определения теплопроводности твердых растворов методами теории обобщенной проводимости. Последнее объясняется существенным различием между традиционными методами анализа на микроскопическом уровне поведения отдельных атомов и молекул и их ансамблей в кинетической теории (корпускулярные модели) и феноменологическим анализом в теории обобщенной проводимости (континуальные модели).

В теории обобщенной проводимости не имеется принципиальных ограничений ни для предельных максимальных, ни для предельных минимальных размеров области, в которой проводится описание исследуемого процесса переноса [2, 3]. Это обстоятельство позволяет по-новому взглянуть на структуру твердых растворов как смеси на микроуровне, и попытаться использо-

вать феноменологические методы для приближенного определения теплопроводности микро-неоднородных систем, образующих непрерывные твердые растворы.

Рассмотрим простейшую атомную кристаллическую решетку компонента A с примесью атомов компонента B . Атомы примеси, хаотически распределяясь в узлах кристаллической решетки, изменяют свойства решетки A вблизи атомов примеси. Размеры области, в которой происходит более интенсивное рассеяние, обычно характеризуют ее поперечным сечением, нормальным по отношению к потоку носителей. Размеры области с измененными свойствами зависят от степени различия параметров компонентов — их атомных объемов, упругих постоянных взаимодействий, концентрации примесей и внешних условий — температуры и давления.

При малой концентрации примесей $x_B < 50$ ат. % среднее расстояние между ними много больше межузельного расстояния в кристаллической решетке. Совокупность областей кристаллической решетки с измененными свойствами, образующихся вокруг атомов или скоплений атомов примеси, топологически можно выделить как кластер AB измененными свойствами. Участки объема решетки, куда не попали атомы примеси образуют кластер, сохраняющий свойства исходного компонента λ_A .

При малой концентрации примесей (несколько атомных процентов) кластеры с измененными свойствами большей частью разрозненно распределены в объеме решетки исходного компонента. Объем, занятый невозмущенными областями по терминологии [3], образует “бесконечный кластер”. С ростом концентрации примесей объемы, занятые областями с измененными свойствами вокруг атомов примеси, постепенно смыкаются в отдельных областях, образуя “изолированные” кластеры большей протяженности. Когда объемная доля областей с измененными свойствами $V_{AB} > 0.15-0.2$, то ранее изолированные кластеры AB смыкаются, также образуя второй “бесконечный” кластер. В некотором диапазоне концентрации примесей объем решетки заполнен двумя бесконечными кластерами A и AB . При увеличении концентрации примесей, $x = 20$ ат. % кластер AB с измененными свойствами занимает большую долю объема системы, а оставшиеся участки с неизменными свойствами исходного компонента образуют теперь уже разрозненные вкрапления — “изолированные” кластеры. При x (примеси) = 50 ат. %, считаем, что весь объем системы заполнен веществом AB с измененными свойствами равными теплопроводности λ твердого раствора с концентрацией компонентов $x_A = x_B = 50$ ат. %.

В области концентраций $50 < x_B < 100$ ат. %, топологические изменения в объеме твердого раствора происходят в обратном порядке. Рост кон-

центрации атомов компонента B , можно рассматривать как уменьшение концентрации примесных атомов компонента A , где $x_A < 50$ ат. %.

Итак, изменение концентрации примесей в твердом растворе приводит к изменению объемных долей, занимаемых кластерами с исходными (A) и измененными (AB) свойствами. Кроме того, степень изменения свойств вещества в кластере AB тоже зависит от концентрации примеси B в компоненте A . Поскольку нам не удалось найти в литературе готовых строгих решений, попытаемся решить эту задачу приближенно, разделив сложную задачу на более простые. Для упрощения задачи примем допущение: в первом приближении будем считать, что свойства континуума в области вокруг атомов примеси не зависят от концентрации и равны свойствам твердого раствора эквивалентной концентрации λ ($x_A = x_B = 50$ ат. %.). Величина λ ($x_A = x_B = 50$ ат. %.) берется из эксперимента, либо рассчитывается любым способом, обеспечивающим приемлемую погрешность.

Тогда дальнейшие трудности переносятся на вторую задачу — определение объемной концентрации областей с измененными свойствами (зон возмущений) в зависимости от атомной концентрации примесей.

Разбивая диаграмму свойство—состав на две области — слева и справа относительно сечения $x_A = x_B = 50$ ат. %, получаем, что в области $0 < x_B < 50$ ат. % твердый раствор представляется в виде микрогетерогенной смеси сплошных сред A и AB со свойствами λ_A и λ_{AB} . Аналогично, в области $0 < x_A \leq 50\%$ ($50 \leq x_B \leq 100\%$) получаем смесь сплошных сред AB и B со свойствами λ_{AB} и λ_B .

Непрерывные твердые растворы образуются при малом различии атомных, ионных или молекулярных объемов компонент (различие в объемах составляет менее 15%). Последнее позволяет считать, что объемы, приходящиеся на каждый атом исходного компонента и примеси примерно равны между собой. Размеры зоны возмущения с измененными свойствами вокруг примеси удобно выражать через число $N(x)$ соседних атомов, ионов или молекул одного компонента, приходящихся на один атом, ион или молекулу второго компонента в пределах зон возмущения: $N(x) = N(x)_{\min} = 1$.

С уменьшением концентрации примеси число атомов исходного компонента, приходящегося на один атом примеси, возрастает, и при малых концентрациях все атомы примеси могут быть окружены атомами исходного компонента.

Попытаемся оценить максимальные значения $N(x)$ в различных кристаллических решетках. Если ограничить рассмотрение областью температур выше температуры Дебая $T > T_D$, когда основное возмущающее воздействие атомов примеси проявляется лишь на ближайших соседних атомах, то размеры области возмущения определя-

ются числом атомов основной решетки, попадающих на первую координационную сферу вокруг атома примеси.

Возможные размеры зоны возмущения определены, в первом приближении, как $1 < N(x) \leq \lim N(x)$.

Предельное максимальное значение $\lim N(x)$ зависит от типа кристаллической решетки и вида твердого раствора.

В качестве первого приближения можно принять для $N_{max} = 12$.

$$0 < x \leq 5.06\% \quad N(x) = 12 + A_3 x^2 \quad (1)$$

$$A_3 \approx -1.106719 \cdot 10^{-1},$$

$$5.06 < x \leq 50\% \quad N(x) = A_4 x^{B_3} \exp(B_4 x),$$

$$A_4 = 23.2183, \quad B_3 = -4.9869 \cdot 10^{-1}, \quad (2)$$

$$B_4 = -2.3881 \cdot 10^{-2}.$$

Зная зависимость $N(x)$ от концентрации примесей x_B , можно определить объемную концентрацию V_{AB} областей с измененными свойствами в континуальной модели

$$V_{AB} \approx x_B [1 + N(x)] / 100. \quad (3)$$

Здесь размерность V_{AB} в долях единицы $0 < V_{AB} < 1$.

По известным значениям λ_A , λ_{AB} и V_{AB} находим искомую теплопроводность сплава – непрерывного твердого раствора $\lambda(x_B)$ в диапазоне $0 < x_B < 50$ ат. %.

$$\lambda(x_B) = \lambda_A (1 - V_{AB})^2 + 4V_{AB} (1 - V_{AB}) \times \lambda_A \lambda_{AB} / (\lambda_A + \lambda_{AB}) + \lambda_{AB} (V_{AB})^2. \quad (4)$$

В диапазоне в диапазоне 50 ат. % $< x_B < 100$ ат. % расчет производится аналогичным образом с заменой индексов компонентов λ_A на λ_B

$$\lambda(x_B) = \lambda_B (1 - V_{AB})^2 + 4V_{AB} (1 - V_{AB}) \times \lambda_B \lambda_{AB} / (\lambda_B + \lambda_{AB}) + \lambda_{AB} (V_{AB})^2. \quad (5)$$

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Экспериментальные данные многих независимых исследований сопоставлены с результатами расчетов по предложенной методике [1–11].

Измерения теплопроводности бинарной системы изотопов Li^7F – Li^6F проводились на монокристаллах при $T = 20$ К [4].

Остальные образцы получены методами твердофазного спекания прессованных порошковых смесей окислов (MgO – NiO , UO_2 – PuO_2 , NiFe_2O_4 – ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 – MnFe_2O_4 [5]), карбидов (ZrC – TaC , TaC – HfC , ZrC – HfC [6]), силицидов (MoSi_2 – ReSi_2 [7]) или плавлением металлов

(Cu – Ni , Au – Pd , Au – Cu , Au – Ag , Pd – Ag , Pd – Pt [8]), редкоземельных элементов (Y , Dy , Gd , Ho [9]) и полупроводниковых соединений (InSb – GaSb , GaAs – InAs , GaP – GaAs , InAs – InP , PbSe – PbS , ZnTe – CdTe , Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 , Mg_2Sn – Mg_2Ge , Mg_2Si – Mg_2Sn , Ga_2Se_3 – Ga_2Te_3 [10], $\text{Ar}_2(\text{Se}_{1-x})_3$ – $\text{Ar}_2(\text{S}_x)_3$, $\text{Ar}_2(\text{Se}_{1-x})_3$ – $\text{Ar}_2(\text{Te}_x)_3$ [11]). Во всем рассмотренном диапазоне изменения соотношения свойств компонентов λ_A , λ_B , λ_{AB} (4 – 6700 Вт/(м·К)) их концентрации ($0 < x_B < 100\%$) и температуры 20 – 1400 К наблюдается как качественное, так и количественное соответствие расчетных и измеренных значений теплопроводности твердых растворов.

Сопоставление результатов расчета с большим массивом экспериментальных данных показало, что для всех рассмотренных твердых растворов металлов, переходных, редкоземельных, полупроводниковых элементов и соединений наблюдается качественное и количественное согласие. Среднеквадратичное расхождение расчетных и экспериментальных данных составляет 7 – 15% , что сопоставимо с погрешностью измерений и разбросом справочных данных по свойствам исходных компонентов в различных источниках справочных данных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00059а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заричняк Ю.П. Структура, теплофизические свойства и характеристики композиционных материалов и сплавов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 1989. 468 с.
2. Беран М.Д. Композиционные материалы. Т. 2. М.: Мир, 1978. 286 с.
3. Эдвобник В.Г. // Совр. пробл. науки и образ. 2015. № 1. С. 2.
4. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
5. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1977. 118 с.
6. Зайцев Г.Н., Заричняк Ю.П., Орданьян С.С. Матер. V Всесоюз. семин. "Тугоплавкие карбиды и сплавы на их основе". (Черкассы, 1977). С. 37.
7. Нешпор В.С., Самсонов Г.В. // ФММ. 1964. № 2. С. 632.
8. Неймарк Б.Е. Физические свойства сталей и сплавов. М.-Л.: Энергия, 1967. 240 с.
9. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Заричняк Ю.П., Лисенко Т.А. Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М.: Институт металлургии АН СССР, 1977. 60 с.
10. Могилевский А.Р., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М: Наука, 1972. 36 с.
11. Магомедов Я.Б., Эмиров С. Влияние высоких давлений и температур на теплопроводность полупроводников. Махачкала, 2017. 152 с.