

УДК 536.7:539.2:548:549

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК ТИПА ЗАМЕЩЕНИЯ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

© 2021 г. М. А. Гуфан^{1, *}, Ю. М. Гуфан¹, О. В. Наскалова^{2, 3}, Е. М. Кузнецова⁴

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

²Частное образовательное учреждение высшего образования “Академия управления и производства”, Москва, Россия

³Государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение Ростовской области “Ростовский-на-Дону колледж связи и информатики”, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Институт математики, механики и компьютерных наук имени И.И. Воровича, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: marina.gufan@gmail.com

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Рассмотрены уравнения состояния, соответствующие модели статических волн концентрации, описывающие фазовый переход порядок–беспорядок типа замещения в бинарных сплавах. Обсуждается фазовая диаграмма, связанная с трехмерным параметром порядка, описывающим упорядочение в сплавах Cu–Au. Установлено, что уравнения состояния теории концентрационных волн допускают дополнительные решения, которые не учитывались в существующих теориях упорядочения на основе гипотез о преобладающей роли парных взаимодействий. Эти решения соответствуют состояниям, которые частично упорядочены и устойчивы в широкой области фазовой диаграммы.

DOI: 10.31857/S0367676521090131

Теория статических концентрационных волн (СКВ) [1] явилась исторически первой модельной теорией, которая позволяла описывать всю T – c диаграмму сплавов типа $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$. Однако, как показано в [2, 3], при решении задачи о возможном упорядочении в модели СКВ был не учтен целый класс решений уравнения состояния. Если бы модель СКВ затем применили к описанию фазовой T – c диаграммы, то отсутствие пропущенных в [1, 4] решений проявилось бы в том, что большие области диаграммы при низких температурах оказались бы пустыми. Для аналитического решения трансцендентных уравнений состояния моделей СКВ ниже получено универсальное уравнение, которое обладает следующим свойством: все решения, описывающие упорядоченное состояние любой модели приближения СКВ, могут быть только различными комбинациями решения этого универсального уравнения. Само универсальное уравнение имеет аналитическое решение (т.е. определяет спецфункцию). Знание этой функции и позволяет вычислить равновесную свободную энергию сплава, а затем построить всю T – c диаграмму сплава. По ходу вычислений проводится

критика существующих решений уравнений состояния моделей в рамках приближения СКВ.

В неупорядоченном состоянии сплав $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ имеет гранецентрированную кубическую плотноупакованную структуру $A1$, симметрия которой O_h^5 с одним атомом в примитивной ячейке кристалла. Упорядочение, характерное, например, для стехиометрического состава CuAu , описывается звездой вектора $\vec{k}_{10} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ [5]. Звезда этого вектора содержит три луча. Все они равноправны вне упорядоченной фазы. Поэтому зануление энергии парного взаимодействия в точке $\vec{k}_{10}^{(1)} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ непременно приведет к ее занулению и в точках $\vec{k}_{10}^{(2)} = \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$, $\vec{k}_{10}^{(3)} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_3)$. В сплаве CuAu это приводит к разным доменам одного типа упорядочения. Следовательно, при варьировании внешних условий (стехиометрии сплава, давления и т.д.), возможно возникновение других упорядоченных структур, близких по энергии (это основной результат приложения соображений симметрии к модельным теориям).

Поэтому, несмотря на то, что в самом стехиометрическом сплаве CuAu идет удвоение объема примитивной ячейки при упорядочении, нужно учитывать возможность учетверения объема ячейки ($V'/V = 4$) или участия всех трех векторов $\vec{k}$ в формировании упорядоченной сверхструктуры. Следовательно, в модели СКВ для изучаемого перехода нужно рассматривать четыре подрешетки. В приближении конфигурационной энтропии и парных взаимодействий (это основные предположения, отличающие модель СКВ от теории Ландау), неравновесный потенциал F_α , описывающий упорядочение, имеет вид:

$$F_\alpha - F_0(c) = W(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + T \sum_{m=1}^4 (P_m \ln P_m + (1 - P_m) \ln(1 - P_m)), \quad (1)$$

где W — энергия упорядочения, T — температура, $F_0(c)$ — не особая часть, зависящая только от концентрации $c(A)$ компонента A в сплаве.

Соотношения между P_m и вероятностями заполнения подрешеток с номером $m = 1, 2, 3, 4$, концентрацией $c(A) = 2\chi(A)$ и η_1, η_2, η_3 — компонентами ПП определяются следующими двумя общепринятыми записями:

$$\begin{aligned} P_1 &= 1/2(\chi + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3) = c + \eta(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3), \\ P_2 &= 1/2(\chi - \eta_1 - \eta_2 + \eta_3) = c + \eta(-\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3), \\ P_3 &= 1/2(\chi - \eta_1 + \eta_2 - \eta_3) = c + \eta(-\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3), \\ P_4 &= 1/2(\chi + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3) = c + \eta(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3). \end{aligned} \quad (2)$$

В (2) введены как η_i — компоненты ПП феноменологической теории (теории Ландау), так и стандартные [1] варьируемые параметры модели СКВ η и γ_i . Связь между ними очевидна из (2), она требует ввести принятую в [1] нормировку $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$.

Обе формы записи приведены для удобства сравнения с существующими результатами. Уравнения состояния в теории СКВ можно получить из (1, 2) стандартным путем [1, 4], если учесть, что трансцендентные функции $f_i(P_i) \equiv \ln \frac{P_i}{1 - P_i}$ имеют ту же симметрию, что и P_i , и записать их в виде, аналогичном (2):

$$\begin{aligned} f_1(P_1) &\equiv \tilde{c} + \xi(\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3), \\ f_2(P_2) &\equiv \tilde{c} + \xi(-\Gamma_1 - \Gamma_2 + \Gamma_3), \\ f_3(P_3) &\equiv \tilde{c} + \xi(-\Gamma_1 + \Gamma_2 - \Gamma_3), \\ f_4(P_4) &\equiv \tilde{c} + \xi(\Gamma_1 - \Gamma_2 - \Gamma_3), \end{aligned} \quad (3)$$

где Γ_i как и γ_i в (2) связаны условием нормировки $\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2 + \Gamma_3^2 = 1$. Согласно [1, 4], первые вариации неравновесного потенциала (1) приводят к двум

независимым уравнениям, определяющим симметрию и структуру упорядоченных фаз:

$$\Gamma_2\gamma_1 = \gamma_2\Gamma_1; \quad \gamma_2\Gamma_3 = \gamma_3\Gamma_2. \quad (4)$$

Уравнения (4) во всех предыдущих работах [1, 5–7] решались без учета возможной связи между γ_i и η . При этом терялся целый класс решений уравнений состояния, соответствующих частично упорядоченным фазам. То, что это так, легко увидеть, если записать (4) в явном виде, предполагая малую величину η . Ограничиваясь слагаемыми, пропорциональными η^2 , из (4) получаем

$$\begin{aligned} (\gamma_1^2 - \gamma_2^2) \left[(\Psi_2 + \Psi_4\eta^2)\gamma_3 + \frac{2}{3}\Psi_3\eta\gamma_1\gamma_2 \right] &= 0, \\ (\gamma_2^2 - \gamma_3^2) \left[(\Psi_2 + \Psi_4\eta^2)\gamma_1 + \frac{2}{3}\Psi_3\eta\gamma_2\gamma_3 \right] &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{где } \Psi_m(C) \equiv \left(\frac{(-1)^{m-1}}{C^m} + \frac{1}{(1-C)^m} \right).$$

Очевидно, что уравнения (5) кроме решений $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = \gamma_3^2 = 1/3$; $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 0$; $\gamma_3^2 = 1$, которые обычно рассматривались [1, 5–7], имеют еще, по крайней мере, одно решение: $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 \neq 0$; $\gamma_3 = -3/2(\Psi_2 + \eta^2\Psi_4)(\eta\Psi_3)^{-1}$.

При этом в упорядоченной фазе есть (согласно (2)) три неэквивалентных позиции для атома, и химическую формулу состояния, соответствующего такому порядку, следует записать в виде AB_2C . Возможность такого по симметрии упорядочения в структуре $A1$, если мультипликация объема примитивной ячейки определяется вектором $\vec{k}_{10}$, в общем случае следует из феноменологической теории [8, 9]. Однако в рамках феноменологической теории нельзя решить вопрос, можно ли описать упорядочение по типу AB_2C в приближении парных взаимодействий и конфигурационной энтропии.

Приближенная запись (5) уравнения состояния (4) хотя и проясняет, где в рассуждениях [5–7] допущена ошибка, не отвечает на сформулированный вопрос, так как не ясно, не исчезнет ли такое “низкосимметричное” решение при учете следующих членов разложения Γ_i по степеням η . Более того, рассматривая разложение системы уравнений (4) в ряд по степеням η , трудно установить, не существует ли еще более низкосимметричного решения вида: $\gamma_1 \neq \gamma_2 \neq \gamma_3$. Такое решение описывало бы расслоение правильной системы точек $\alpha(I)$ неупорядоченной фазы с симметрией O_h^5 на четыре подрешетки орторомбической упорядоченной фазы симметрии D_{2k}^1 . Возможность такого упорядочения тоже следует из феноменологической теории [9]. Для аналитического реше-

ния этих и аналогичных вопросов уравнения состояния, определяющие компоненты ПП η_i по (1), можно представить в векторном виде.

Действительно, трансцендентные уравнения состояния, следующие из модели (1), имеют вид

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_1} = -\frac{2W}{T} \eta_1 + \frac{1}{2}(f_1 - f_2 - f_3 + f_4) = 0,$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_2} = -\frac{2W}{T} \eta_2 + \frac{1}{2}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4) = 0,$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_3} = -\frac{2W}{T} \eta_3 + \frac{1}{2}(f_1 + f_2 - f_3 - f_4) = 0,$$

где $\Psi \equiv \frac{F_\alpha - F_0(c)}{T}$.

Эта система трех уравнений эквивалентна вырожденной системе четырех уравнений:

$$\hat{B} \left(\vec{f} - \frac{2W}{T} \vec{P} \right) = 0, \quad (6)$$

где $\vec{f}$ и $\vec{P}$ — четырехкомпонентные векторы $\vec{f}(f_1, f_2, f_3, f_4)$; $\vec{P}(P_1, P_2, P_3, P_4)$, а $\hat{B}$ — вырожденный оператор

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

ядро которого в этом четырехмерном пространстве есть вектор произвольной длины с равными компонентами $\vec{a}(a_1, a_2, a_3, a_4)$. Из (6), учитывая

$\hat{B}\vec{a} = 0$, получаем, что решение трех уравнений состояния $\partial F_\alpha / \partial \eta_i$ ($i = 1, 2, 3$) эквивалентно нахождению решений четырех уравнений состоя-

ния одинакового вида: $\ln \frac{P_m}{1 - P_m} = \frac{2W}{T}(P_m - d)$, где $d = Ta/2$, $m = 1, 2, 3, 4$.

Уравнение вида:

$$\ln \frac{x}{1 - x} = \frac{2}{U}(x - d) \quad (7)$$

и есть универсальное уравнение состояния модели с парным взаимодействием. Любое решение системы трех уравнений $\partial F_\alpha / \partial \eta_i = 0$ с учетом (2) может быть представлено в виде набора значений P_m , которые могут быть только различной комбинацией наборов решений (7) при $U = T/W$, причем значение концентрации элемента A , соответствующие некоторому набору решений (P_1, P_2, P_3, P_4), определяется соотношением $C = 1/4(P_1 + P_2 + P_3 + P_4)$.

Уравнение (7), как легко видеть из графического изображения левой и правой части этого уравнения на рис. 1, имеет не более трех решений.

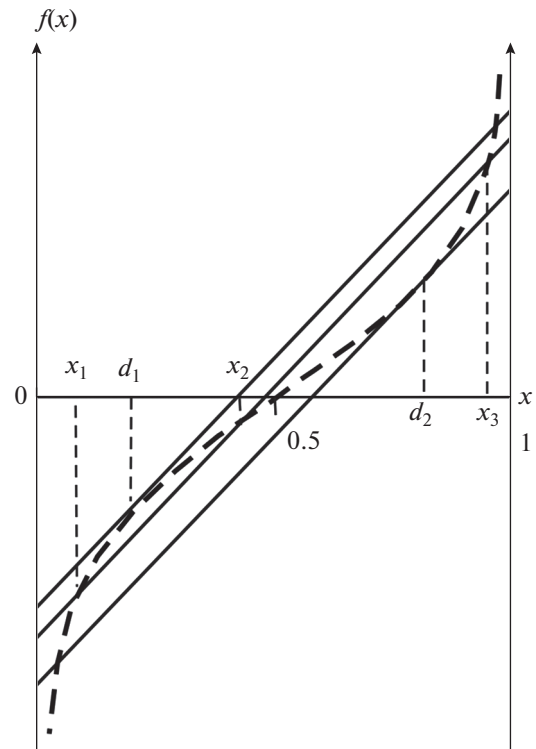


Рис. 1. Графическое исследование решений действительных решений универсального уравнения (7).

Ряд последовательных приближений для уравнения (7) сходится экспоненциально быстро и, следовательно, (7) допускает аналитическое решение. Вне области плоскости (u, d) , ограниченной неравенствами:

$$K_2 - \frac{U}{2} \ln \frac{K_2}{K_1} \leq d \leq K_1 - \ln \frac{K_1}{K_2}, \quad (8)$$

где $K_{1,2} = \frac{1 + \sqrt{1 - 2U}}{2}$, уравнение (7) имеет единственное решение. В области значений d и u , соответствующей однозначному решению (7), равному x_0 , все P_i совпадают: $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = x_0$. Следовательно, в этой области значений d и u решение (7) описывает разупорядоченную фазу.

Внутри области, ограниченной неравенствами (8), уравнение (7) имеет три решения и, следовательно, возможно не более трех различных значений P_i (см. рис. 1). Из этого однозначно следует, что самая низкосимметричная упорядоченная фаза, предсказываемая феноменологической теорией, которая соответствует: $P_1 \neq P_2 \neq P_3 \neq P_4$, не может быть описана в рамках теории, учитывающей только парные взаимодействия и только конфигурационную энтропию.

Решение уравнений состояния $\partial F_\alpha / \partial \eta_i = 0$, соответствующее трем неравным P_i , например $P_1 \neq P_2 = P_3 \neq P_4$, вообще говоря, существует. По сим-

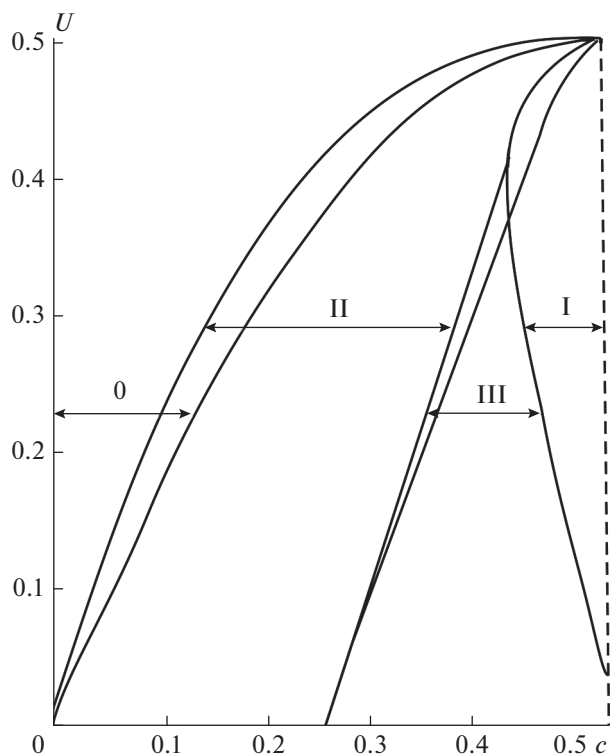


Рис. 2. Фазовая диаграмма модели статических концентрационных волн упорядочения бинарного твердого раствора по четырем подрешеткам: 0 — неупорядоченная фаза; I — фаза состава AB; II — фаза состава B_3 ; III — частично упорядоченная фаза состава $A(A_xB_{1-x})B_2$.

метрии именно оно соответствует: $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 \neq \gamma_3^2$. Однако необходимо определить область стабильности этого решения относительно малых флуктуаций на T - c диаграмме. Это легко сделать, воспользовавшись решением (7). Результат такого расчета областей устойчивости всех трех возможных упорядоченных фаз и неупорядоченной фазы представлен на рис. 2 сплошными линиями.

Поскольку фазовая диаграмма в приближении парных взаимодействий симметрична относительно замены $c \rightarrow (1 - c)$, то на рис. 2 приведена только половина T - c диаграммы. Упорядоченная фаза I соответствует упорядочению по типу CuAu ($P_1 = P_2 \neq P_3 = P_4$), фаза II описывается упорядочением типа AB_3 ($P_1 = P_2 = P_3 \neq P_4$), фаза III соответствует упорядочению по типу AB_2C ($P_1 = P_2 \neq P_3 \neq P_4$). Как видно из рис. 2, область стабильности частично упорядоченной фазы, химическую формулу которой для бинарного сплава правильно записывать в виде $A(A_xA_{1-x})B_2$, занимает примерно половину площади T - c диаграммы при низких температурах. Заметим также, что линии устойчивости фаз I и III относительно малых флуктуаций точно совпадают. Если не учитывать диффузию компонент на макроскопические расстоя-

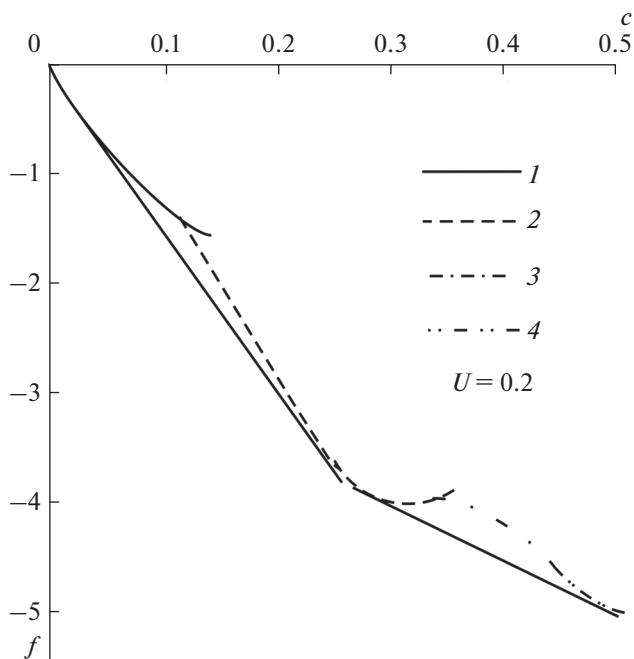


Рис. 3. Зависимость равновесной энергии фаз от концентрации: 1 — неупорядоченная фаза; 2 — фаза состава AB_3 ; 3 — частично упорядоченная фаза $A(A_xB_{1-x})B_2$; 4 — фаза состава AB.

ния, то это означает, что модель (I) предсказывает переход второго рода между фазами I и III. Однако фазовые диаграммы, используемые в материаловедении, требуют учета возможной взаимной диффузии компонент и устойчивости фаз относительно неоднородных состояний вещества. С физической точки зрения этот вопрос тоже очень важен, так как полученная фазовая диаграмма, вообще говоря, не удовлетворяет теореме Нернста. Для любой последовательной модели в рамках термодинамики по теореме Нернста, при $T = 0$ не может быть устойчивым состояние, в котором есть отличная от нуля конфигурационная энтропия, связанная с разупорядочением атомов на одной из подрешеток упорядоченной фазы. Это имеет место, как в фазе состава $A(A_xA_{1-x})B_2$, так и в нестехиометрических точках линии $T = 0$ на фазовой диаграмме.

Механизм выполнения теоремы Нернста при заданном ПП следует искать в неустойчивости частично упорядоченного состояния относительно глобальных флуктуаций, связанных с диффузией атомов на макроскопические расстояния. Глобальная устойчивость частично упорядоченной фазы и упорядоченных фаз нестехиометрического состава определяется сравнением их равновесных свободных энергий со свободной энергией смеси упорядоченных фаз, относительное количество которых определяется заданной концентрацией сплава. Проще всего это сделать методом проведения конод. На рис. 3 представлена ти-

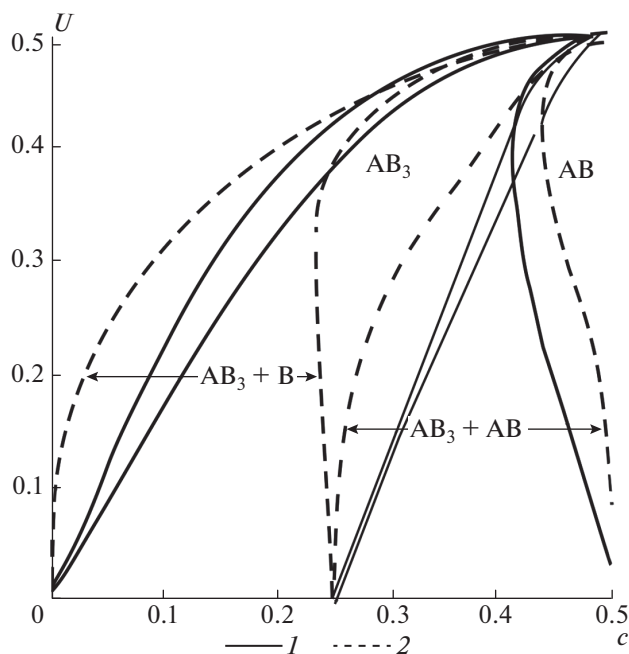


Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма бинарного твердого раствора, упорядочивающегося по четырем подрешеткам: 1 — границы областей устойчивости фаз; 2 — границы областей существования смеси фаз (геометрические места точек окончания и начала конод).

пичная зависимость равновесной свободной энергии от концентрации при заданном значении температуры для всех фаз в области их устойчивости относительно малых гетерофазных флуктуаций. Из этой зависимости видно, что факт возможной диффузии компонент сплава придает фазовой диаграмме принципиально иной вид, чем тот, который следует из теории, учитывающей только стабильность по отношению к малым флуктуациям. Для наглядности, на рис. 4 пунктиром изображены линии конца и начала конод на T – c диаграмме. В частности видно, что, исходя из теории, учитывающей только парные взаимодействия, вообще нельзя описать стабильной части упорядоченной фазы стехиометрии AB_2C . При низких температурах основную площадь T – c диаграммы, согласно теории, учитывающей только парные взаимодействия и только конфигурационную энтропию, за исключением экспоненциально узких по концентрации участков, где могут стабильно существовать полностью упорядоченные фазы, занимают области смеси макроскопических количеств чистого элемента A(B) и фазы $A_3B(AB_3)$ и смеси полностью упорядоченных фаз $ABCAV_3$ и A_3B .

Таким образом, нами рассчитана в приближении парных взаимодействий и конфигурационной энтропии равновесная фазовая диаграмма бинарных сплавов, упорядочивающихся по четы-

рем подрешеткам, например, по типу Cu_xAu_{1-x} . Показано, что теория, учитывающая только парные взаимодействия, предсказывает, что в сплавах, упорядочивающихся по типу Cu_xAu_{1-x} , но с затрудненной диффузией компонент, должна наблюдаться частично упорядоченная фаза (одна из подрешеток полностью разупорядочена). При низких температурах частично упорядоченная фаза занимает примерно половину площади T – c диаграммы. Показано, что в рамках принятого приближения механизмом, обеспечивающим выполнение теоремы Нернста в области устойчивости частично упорядоченной фазы и фаз нестехиометрического состава является образование двухфазного (промежуточного) состояния за счет потери устойчивости относительно перемещения атомов на макроскопические расстояния (расслоение на фазы стехиометрического состава). При учете только парных взаимодействий и конфигурационной энтропии нельзя описать фазу с четырьмя различными подрешетками, которую для сплавов, упорядочивающихся по типу Cu_xAu_{1-x} предсказывает феноменологическая теория.

Интересной (но не соответствующей экспериментальным результатам) особенностью T – c диаграмм в теории с парным взаимодействием является критическая точка, в которой сходятся области существования всех описываемых теорией фаз. Происхождение этого факта пока не выявлено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. Гуфан Ю.М., Урушадзе Г.Г., Широков В.Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1442.
3. Гуфан Ю.М., Наскалова О.В., Гранкина А.И., Ховяков С. П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 626; Gufan Yu.M., Naskalova O.V., Grankina A.I., Novyakov S.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 5. P. 554.
4. Хачатурян А.Г. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 4. С. 1421.
5. Иродова А.В. Исследование структурных и фазовых превращений гидридов некоторых интерметаллидов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1981. 301 с.
6. Полищук И.Я. Некоторые вопросы теории структурных и фазовых переходов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1982. 298 с.
7. Коварский В.Л. Метод неравновесной матрицы плотности и фазовые переходы в моделях, допускающих инварианты нечетных степеней: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Донецк, 1986. 312 с.
8. Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. № 2–3. С. 255.
9. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1985. 304 с.

Equations of state describing the phase transition order—disorder of substitution type in binary alloys

M. A. Gufan^{a,*}, Yu. M. Gufan^a, O. V. Naskalova^{b,c}, E. M. Kuznetsova^d

^a*Southern Federal University, Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b*Academy of Management and Production, Moscow, 123007 Russia*

^c*Rostov-on-Don College of Communications and Informatics, Rostov-on-Don, 344082 Russia*

^d*Southern Federal University, Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^{*}*e-mail: marina.gufan@gmail.com*

The equations of state corresponding to the model of static concentration waves, describing the order—disorder phase transition of the substitution type in binary alloys, are considered. As an example, we discuss a phase diagram associated with a three-dimensional order parameter describing ordering in Cu—Au alloys. The purpose of this work is to clarify the difficulties and achievements of ordering theory based on hypotheses about the predominant role of pair interactions. We found out that the equations of state of the theory of concentration waves admit additional solutions that were not taken into account in the previous approaches. These solutions correspond to states that are partially ordered and stable over a wide region of the phase diagram.