Сплавы

Лекция 2

Неупорядоченные сплавы

•Примесные атомы вместе с атомами кристалла (матрицы) образуют твердые растворы или сплавы. Различают два основных типа сплавов.

1. ***Сплав замещения*** – в этом случае примесь занимает узлы самой решетки. При этом считается, что ***примесные атомы должны быть близки по размерам к атомам матрицы***. Только при выполнении этого условия примесь может заместить атомы кристалла.

2. ***Сплав внедрения*** образуется примесью, которая попадает в междоузельные положения кристалла. Обычно сплавы внедрения образуются легкими примесями: H, B, C, S, N. Например, сталь – раствор в железе углерода с концентрацией до 2%.

3. Помимо указанных выше двух типов однородных твердых растворов (сплавов) существует также третий тип – ***растворы вычитания***.

Рассмотрим первый тип свплавов – раствор замещения.

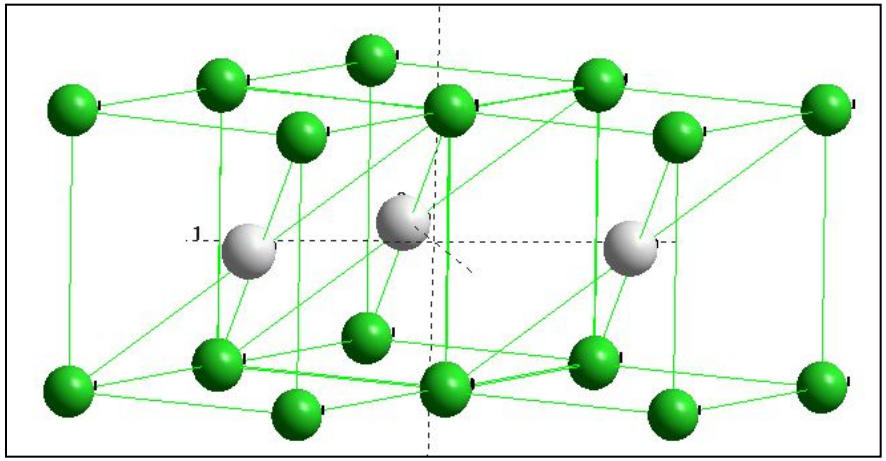
Атомы двух сортов занимают узлы единой кристаллической решетки. Пусть структура состоит из N узлов и N_A – число атомов типа А.

В неупорядоченных растворах замещения вероятность занятия произвольного узла для атомов каждого сорта пропорциональна концентрации $C_A = N_A / N$ и не зависит от узла и его окружения соседей. Заселение узлов происходит по случайному закону (здесь использовано приближение ***отсутствия корреляций, случайная засыпка***). При этом трансляционная инвариантность будет нарушена, в системе реализуется ***ячеистый беспорядок.***

Упорядоченные сплавы

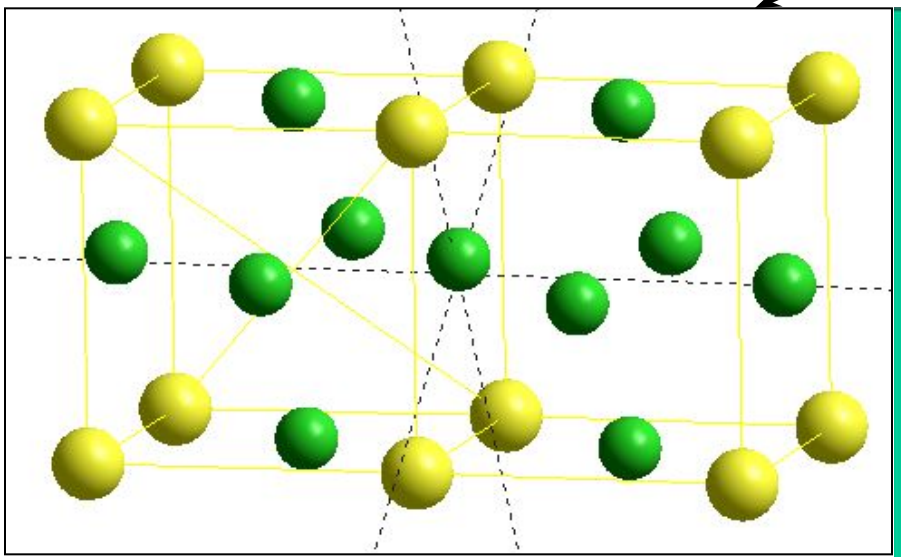
ТИПЫ РЕШЕТОК С УПОРЯДОЧЕНИЕМ

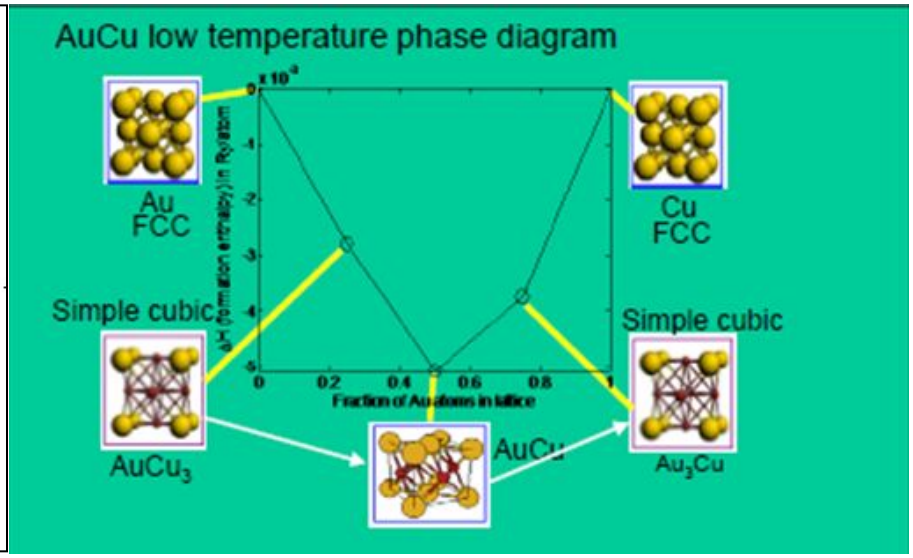
Рассмотрим несколько примеров кристаллических решеток реальных сплавов замещения.



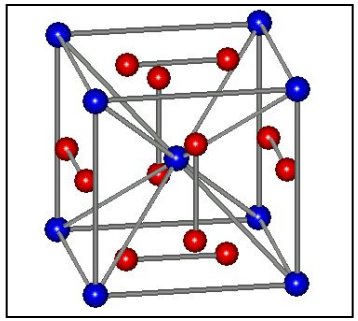
Структура сплав β - латуни (CuZn). Критическая температура упорядочения T ~ 600 – 700 K.

Структура сплава $AuCu_3$.

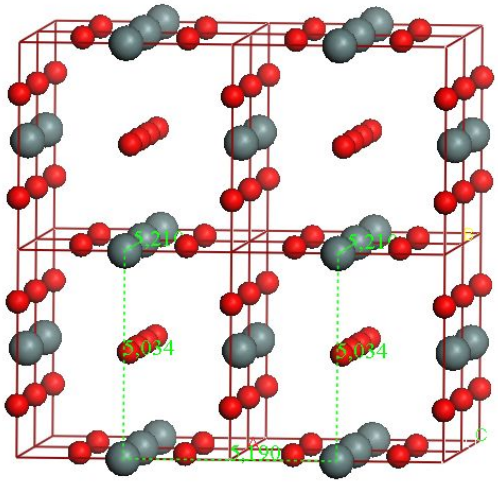


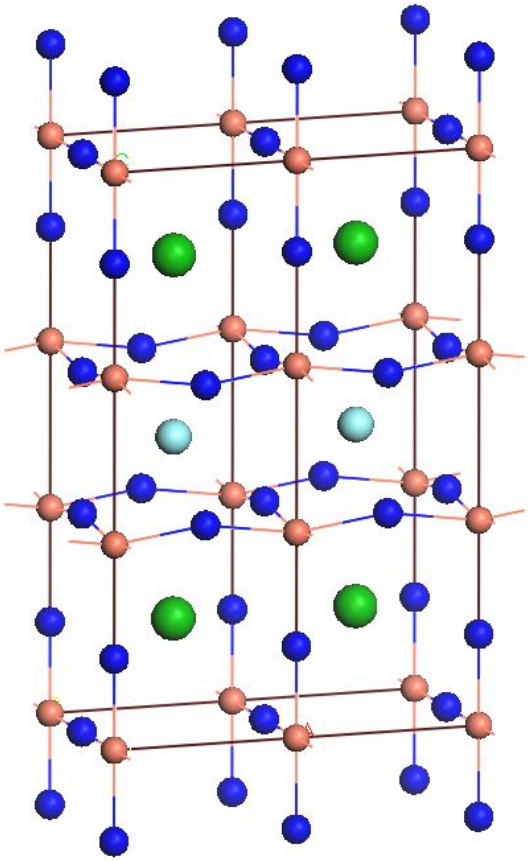


Сверхпроводящие упорядоченные интерметаллиды и ВТСП



Соединения типа A15 – Nb_3Sn.

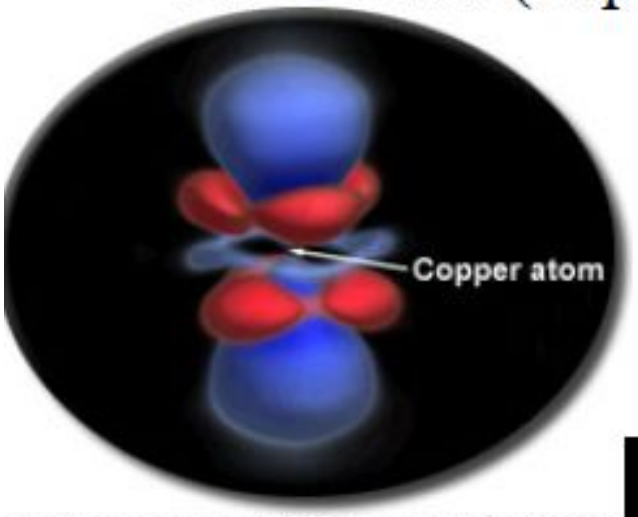




Структура ВТСП $YBa_2Cu_3O_7$

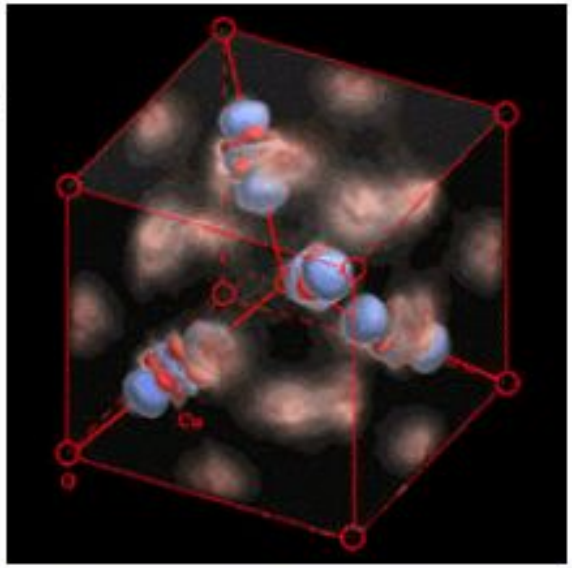
Электронные связи в сверхпроводящих купратных оксидах

Cu-O bond (experiments)

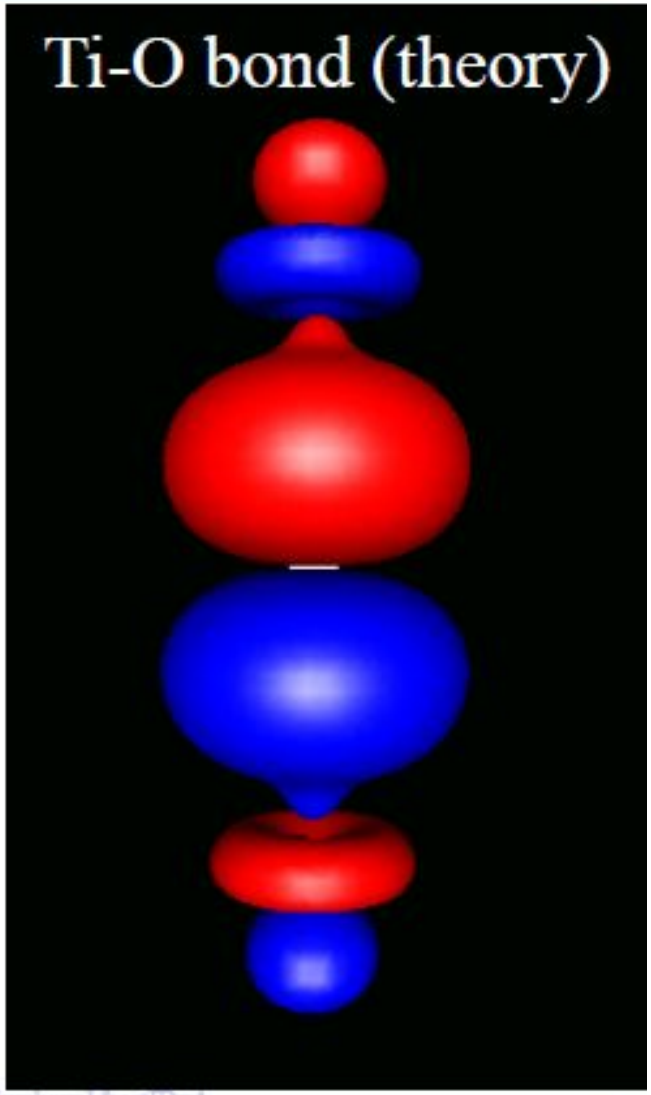


Copper-Oxygen Bond in Cuprite

Zuo, Kim, O'Keefe and Spence
Arizona State University/NSF

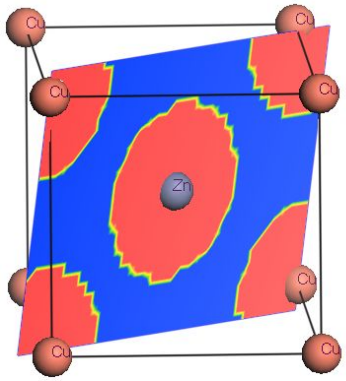


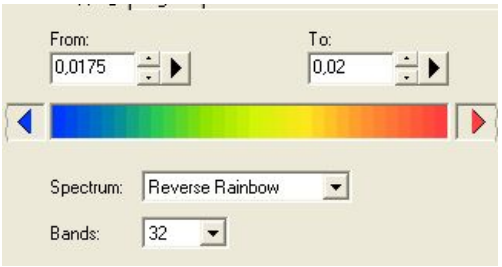
Ti-O bond (theory)

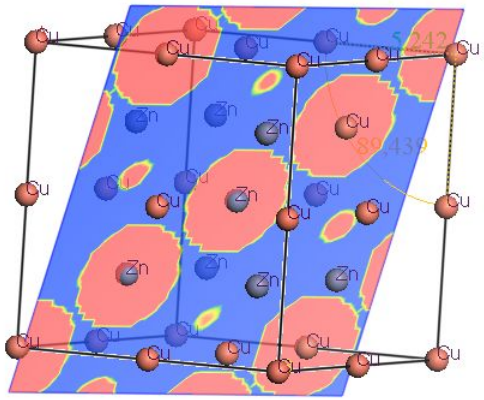


http://www.sciam.com/article.cfm?articleID=000D0A0C-36CC-1C75-9B81809EC588EF21&pageNumber=1&catID=4

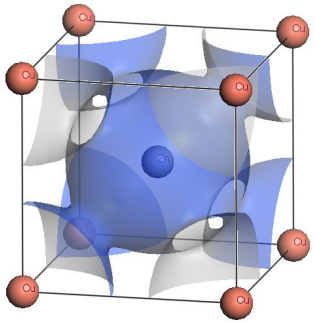
Антисайт в упорядоченном сплаве CuZn







Распределение электронной плотности в элементарной ячейке CuZn

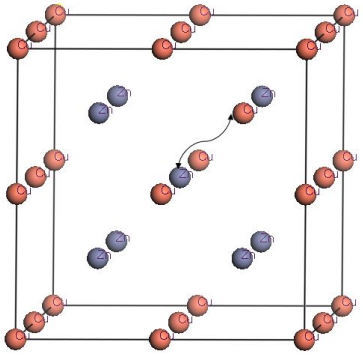


Уровень изображенных изоповерхностей =1.25

Распределение электронной плотности в идеальной ячейке CuZn и расширенной ячейке, содержащей антисайт.

Представлена карта распределения электронной плотности в сечениях.

Видны малые возмущения электронной плотности вблизи антисайта



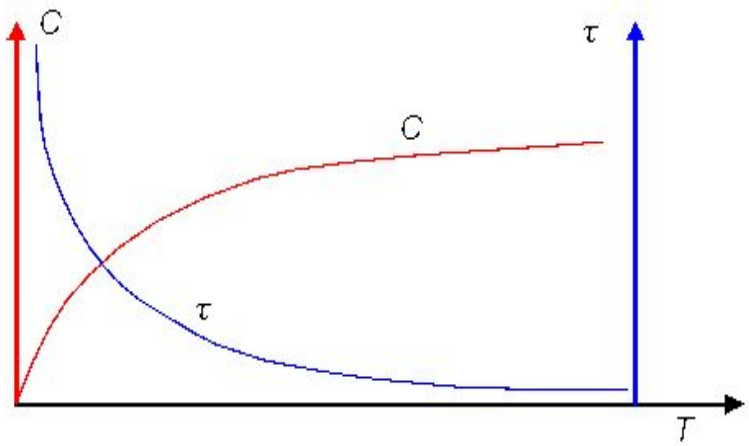
Сплавы замещения –

Упорядочение в сплавах замещения тесно связано со стехиометрическим соотношением компонент. Только стехиометрический состав может перейти во вполне упорядоченное состояние без геометрических искажений. При охлаждении упорядочивающегося сплава А-В ниже температуры упорядочения в разных местах образца возникают центры зарождения упорядоченной фазы. Вырастая, они заполняют весь сплав. При этом в разных таких центрах, узлами законными для атомов А, могут стать узлы различных подрешеток. *В результате сплав будет разбит на области или домены, называемые «антифазными» доменами.*

Сплавы внедрения – реализуются обычно для систем с атомами, сильно различающимися по размерам (!!!). В кристалле каждая ячейка оказывается искаженной, таким образом, в системе возникает **топологический беспорядок**. При полном заполнении междоузельного пространства искажения исчезают, но возникающая решетка может иметь другие параметры. Однако и при неполном заполнении *возможно* пространственное упорядочение на междоузельных положениях.

Растворы вычитания. Характерным здесь является наличие пустых узлов (вакансий), которые появляются не в результате термического или внешнего воздействии, а являются **структурными элементами кристаллической решетки**.

При температуре равной нулю концентрация равновесных дефектов кристалла должна стремиться к нулю, $\lim_{T\to\infty} C = 0$. С ростом температуры возникают дефекты (за счет теплового возбуждения), со временем их концентрация выходит на значение, соответствующее равновесию при данной температуре. С понижением температуры концентрация дефектов уменьшается, однако и процессы релаксации резко замедляются, поэтому при низких температурах кристалл достаточно долго может содержать определенное количество **неравновесных дефектов**.

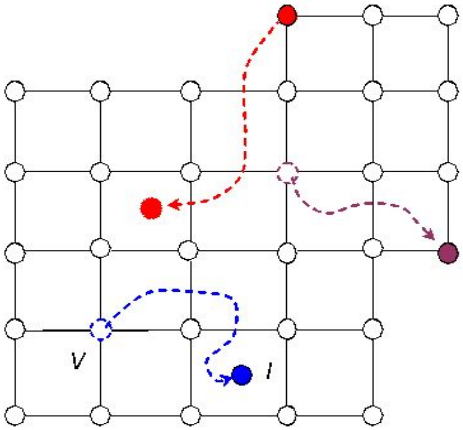


Качественные температурные зависимости концентрации и времени жизни равновесных дефектов

Существует множество процессов, при которых возникают точечные дефекты. Большинству прямых процессов рождения можно сопоставить обратные процессы рекомбинации.

В кристаллах возможны следующие процессы рождения дефектов:

1.Под воздействием тепловых колебаний решетки существует вероятность **выброса** атома из узла решетки. Образуется вакансия и междоузлие – **пара Френкеля**. Как отмечалось, если эти дефекты находятся внутри рекомбинационного объема, они рекомбинируют (атом сваливается обратно в узел) – «мигающие» коррелированные пары.



2.Возможно также и рождение дефектов с поверхности. ***Этот процесс допускает неравенство концентраций точечных дефектов при условии сохранения числа атомов в системе.***

В описанных выше механизмах рождения дефектов речь шла о термоактивированных процессах. Появляющиеся в этих процессах дефекты оказываются равновесными. Помимо равновесных дефектов в кристалле могут возникать также и неравновесные дефекты. Приведем некоторые возможные способы создания неравновесных дефектов:

- закалка (резкое изменение температуры);
- пластическая деформация (перемещение дислокаций);
- ***рождение дефектов под действием излучения.***

Обратные процессы:

- рекомбинация между точечными дефектами противоположного типа при их миграции;
- выход на сток, в том числе на дислокации и на поверхность;
- образование кластеров из дефектов одного типа (конденсация).

Упорядочивающиеся сплавы

В упорядочивающихся сплавах появляется новый тип дефектов – **антисайт.** В кристалле упорядочивающегося сплава из двух сортов атомов A_mB_n существуют **две подрешетки, заселенные соответственно атомами А и В**.

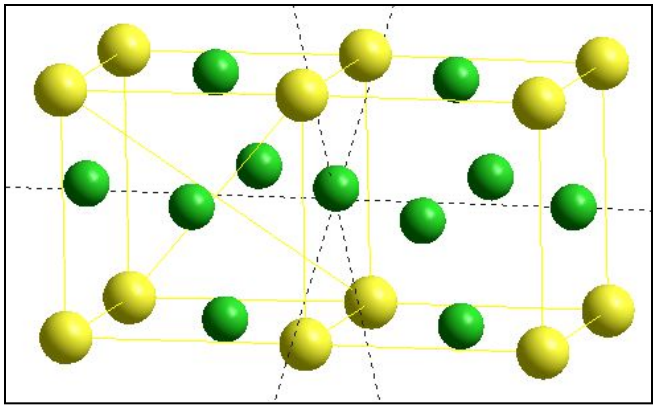
С ростом температуры атомы другого сорта появляются не на своей подрешетке. Их предельная концентрация может быть достаточно большой – порядка долей единицы.

Упорядочивающийся сплав – двух компонентный кристалл, обладающий следующими свойствами равновесного состояния:

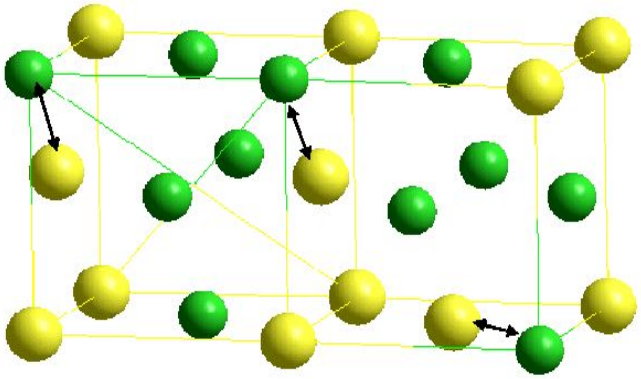
- При температуре равной нулю бинарная структура состоит из двух подрешеток, на каждой из которой свой тип атомов, следовательно, в системе реализуется полное упорядочение.

- При высоких температурах наблюдается полный беспорядок: атомы распределены хаотически.

- Остатки порядка сохраняются в промежуточном состоянии. В промежуточном состоянии только часть подрешетки заселена своими атомами. “Чужие” атомы – антисайты создают ячеистый беспорядок.



Упорядоченная структура $AuCu_3$.



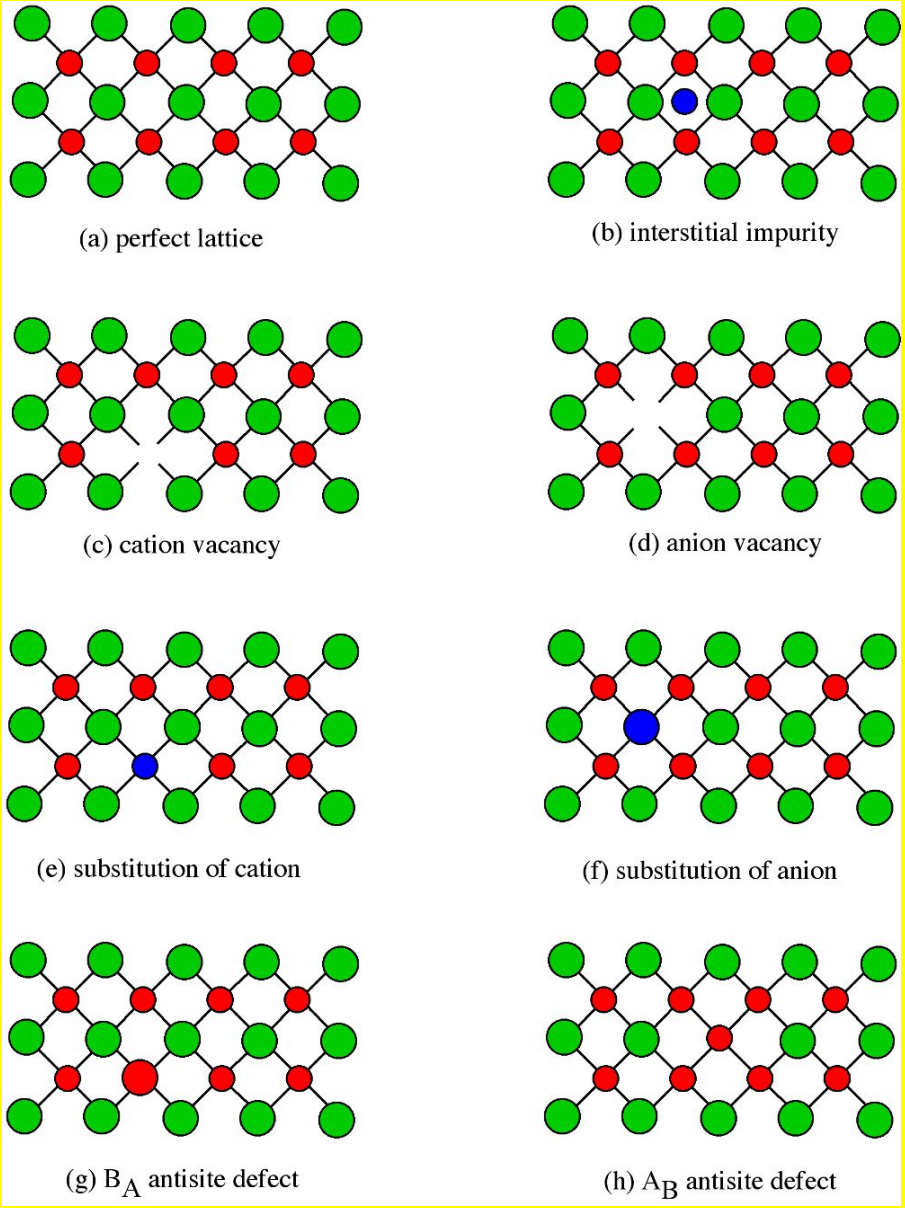
Частично разупорядоченная структура $AuCu_3$. Схематично показаны три пары узлов (стрелки), для которых атомы Au ↔ Cu поменялись местами.

Экспериментально переход можно наблюдать, например, по сверхструктурным рентгеновским линиям. О степени порядка можно также судить по теплоемкости кристалла. Скачок теплоемкости при переходе, по сути, есть вклад антисайтов в теплоемкость.

Процесс разупорядочения в кристалле может проходить неравномерно, есть режимы в которых по упорядоченной фазе проходит волна переупорядочения.

Отметим следующий факт: чем больше разупорядочен кристалл – тем легче происходит его дальнейшее разупорядочение, и наоборот, чем больше степень порядка в кристалле – тем труднее этот порядок разрушить, т.е. переход порядок-беспорядок - кооперативное явление

ИТОГ:


(a) perfect lattice
(b) interstitial impurity
(c) cation vacancy
(d) anion vacancy
(e) substitution of cation
(f) substitution of anion
(g) B_A antisite defect
(h) A_B antisite defect

Свободная энергия Гиббса (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на принципиальную возможность протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS,$$

Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.)
Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.
Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным T ΔS, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (G, кДж)

Определение

Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS,$$

где U — внутренняя энергия, P — давление, V — объем, T — абсолютная температура, S — энтропия.
Дифференциал энергии Гиббса для системы с постоянным числом частиц, выраженный в собственных переменных — через давление p и температуру T:

$$dG = -S\,dT + V\,dP.$$

Для системы с переменным числом частиц этот дифференциал записывается так:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN.$$

Здесь μ — химический потенциал, который можно определить как энергию, которую необходимо затратить, чтобы добавить в систему ещё одну частицу.

Связь с термодинамической устойчивостью системы

Покажем, что минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц.
Запишем обобщённое уравнение первого и второго начал термодинамики:

$$T\,dS \geqslant dU + p\,dV.$$

При $P = \text{const},\ T = \text{const}$

$$d(U + pV - TS) \leqslant 0.$$

$$d(G) \leqslant 0.$$

Таким образом, в системе при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса достигает минимального значения.

Равновесная концентрация точечных дефектов в простых веществах

Будем считать, что рассматриваемый кристалл представляет собой чистый металл.

Предположим также, что вакансии рождаются независимо от междоузлий.

Для простоты примем сначала, что давление равно нулю и предположим, что раствор вакансий слабый, т.е. вакансии не взаимодействуют между собой.

Пусть величина энергии формирования вакансии E_{ν}^{f}

Тогда для слабого раствора можно записать, что энергия системы $E = E_0 + n_{\nu} E_{\nu}^{f}$

т.е. энергия оказывается аддитивной величиной.

Поскольку давление равно нулю, то подходящим термодинамическим потенциалом системы является свободная энергия

$$F(T,S) = E - T \cdot S$$

Равновесная концентрация точечных дефектов в простых веществах

Пренебрегаем эффектом изменения колебательной энтропии в связи с введение дефектов, учтем только энтропию перемешивания системы

$$S = k \ln m$$

, где m – число возможных состояний при фиксированном количестве атомов и вакансий n_ν .

$$m = \frac{(n_\nu + N_A)!}{n_\nu! N_A!}$$

$$F = E_0 + n_\nu E_\nu^f - kT\{(n_\nu + N_A)[\ln(n_\nu + N_A) - 1]$$
$$-n_\nu(\ln n_\nu - 1) - N_A(\ln N_A - 1)\}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_\nu} = 0 \qquad n_\nu = (N_A + n_\nu)e^{-\frac{E_\nu^f}{kT}} \qquad C^*_\nu = e^{-\frac{E_\nu^f}{kT}}$$

При температуре близкой к температуре плавления кристалла $T_{пл} \approx 10^3$ K равновесная концентрация составляет величину $C_\nu^* \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$.

ДЗ

Задача 1

Ввести в задачу о равновесной конценрации дефектов давление.
Подходящий потенциала -термодинамический потенциал $\Phi = F + pV = F + P(V_0 + n_\nu \delta V_\nu^*)$, где $\delta V_\nu^* = \omega_0 + \delta V_\nu$; ω_0 – увеличение объема при переносе атома на поверхность, δV_ν – объем, связанный с релаксацией решетки приведении одной вакансии.

Оценить при каком давлении концентрация начнет изменяться?

Задача 2

Концентрация вакансий мала и пусть давление вновь равно нулю. Учесть тот факт, что вакансии локально меняет спектр колебаний твердого тела.

Оценить изменение концентрации в рамках модели Эйнштейна.

Задача 3

Рассмотрим теперь влияние наличия примеси на концентрацию вакансий. Имеем бинарный неупорядоченный сплав замещения AB.

Построить график изменения концентрации вакансий от концентрации сплава.

Пространственная неоднородность и зависимость от времени распределения

$$\frac{dn_V}{dt} = G_V - kn_V n_I + \nabla\left(D_V \nabla n_V\right) - \gamma_V\left(n_V - n_V^*\right)$$

$$\frac{dn_I}{dt} = G_I - kn_V n_I + \nabla\left(D_I \nabla n_V\right) - \gamma_I\left(n_I - n_I^*\right)$$

Здесь

– источники вакансий и междоузлий,

$G_{V,I}$ – коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий,

$D_{V,I}$ – коэффициенты, описывающие уход вакансий и междоузлий на стоки,

$\gamma_{V,I}$

k – коэффициент рекомбинации дефектов.

ПРИБЛИЖЕНИЯ:

1. растворы дефектов являются слабыми, т.е. дефекты не взаимодействуют;
2. флуктуации не учитываются – приближение среднего значения;
3. неоднородное распределение стоков и источников дефектов и их конкретная структура не рассматривается, не учтена также возможность насыщения стоков;
4. диффузионное приближение (пренебрежение неоднородностями на расстояниях меньших диффузионной длины);
5. не учитываются напряжения, создаваемые дефектами.

Энергетический баланс при создании дефектов и их рекомбинации

Поле внешних и внутренних напряжений в матрице и их влияние на диффузию и дрейф дефектов