# 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.

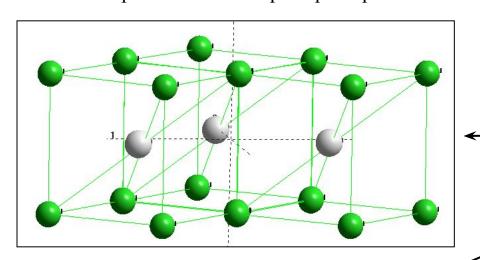
Атомы двух сортов занимают узлы единой кристаллической решетки. Пусть структура состоит из N узлов и  $N_{\scriptscriptstyle A}$  – число атомов типа  ${\bf A}$ .

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

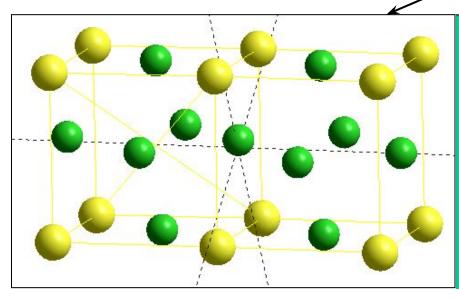
# ТИПЫ РЕШЕТОК С УПОРЯДОЧЕНИЕМ

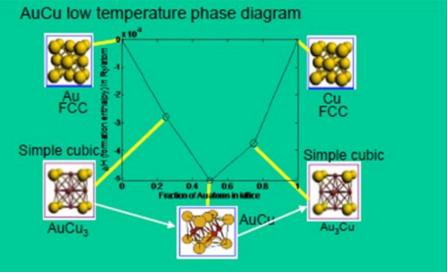
Рассмотрим несколько примеров кристаллических решеток реальных сплавов замещения.



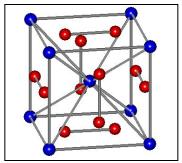
Структура сплав  $\beta$  - латуни (CuZn). Критическая температура упорядочения  $T \sim 600-700~\mathrm{K}$ .

Структура сплава АиСи<sub>3</sub>.

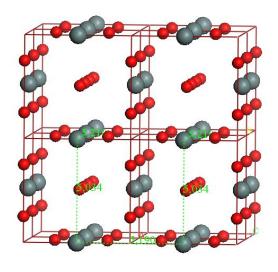


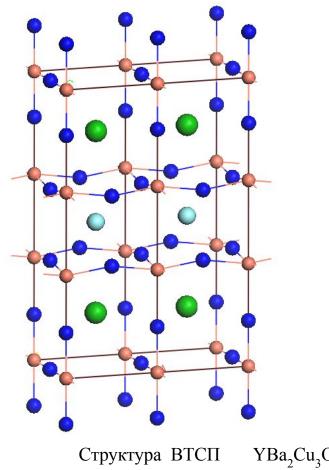


# Сверхпроводящие упорядоченные интерметаллиды и ВТСП



Соединения типа  $A15 - Nb_3Sn$ .

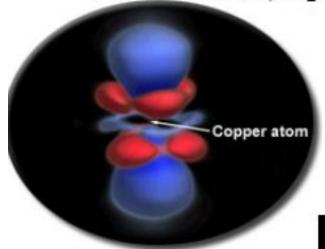




YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

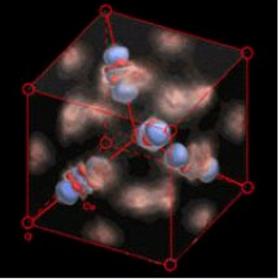
# Электронные связи в сверхпроводящих купратных оксидах

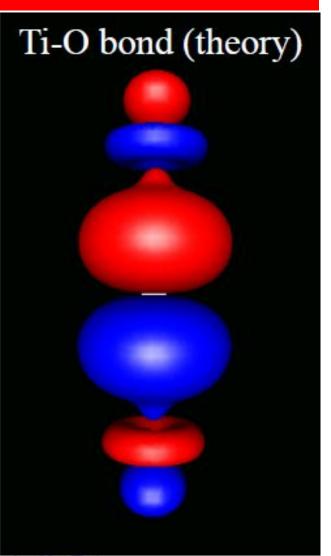
Cu-O bond (experiments)



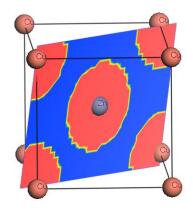
Zuo, Kim, O'Keefe and Spence Arizona State University/NSF



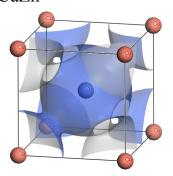




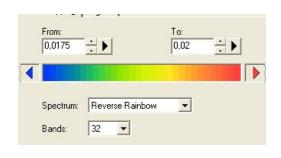
# Антисайт в упорядоченном сплаве CuZn



Распределение электронной плотности в элементарной ячейке CuZn



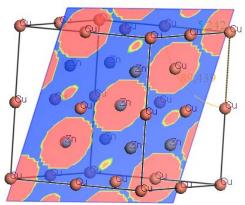
Уровень изображенных изоповерхностей =1.25

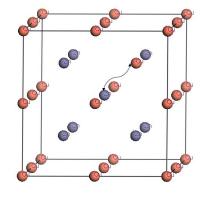


Распределение электронной плотности в идеальной ячейке CuZn и расширенной ячейке, содержащей антисайт.

Представлена карта распределения электронной плотности в сечениях.

Видны малые возмущения электронной плотности вблизи антисайта





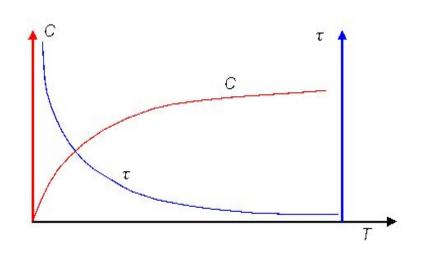
### Сплавы замещения –

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,  $\lim_{r\to\infty} C=0$ . 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).

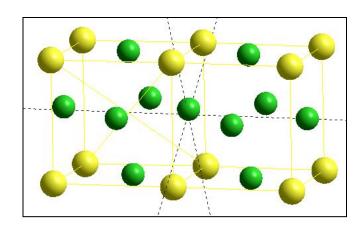
# Упорядочивающиеся сплавы

В упорядочивающихся сплавах появляется новый тип дефектов — **антисайт.** В кристалле упорядочивающегося сплава из двух сортов атомов  $A_m B_n$  существуют две подрешетки, заселенные соответственно атомами A и B.

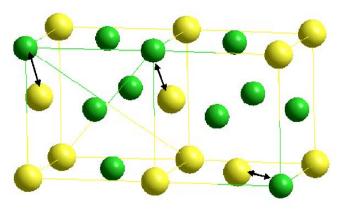
С ростом температуры атомы другого сорта появляются не на своей подрешетке. Их предельная концентрация может быть достаточно большой – порядка долей единицы.

**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<sub>3</sub>.



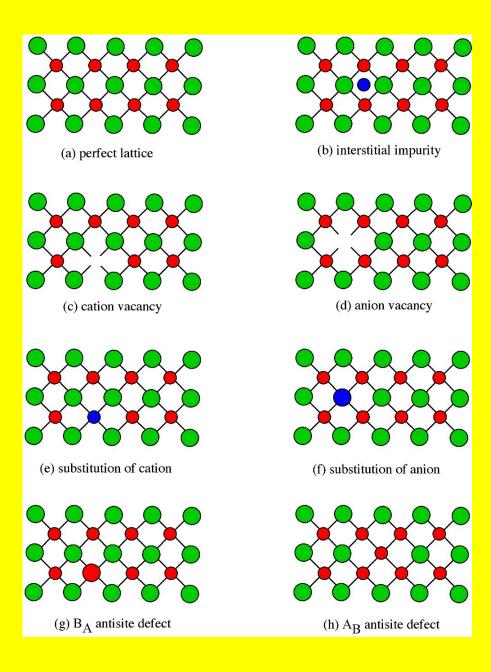
Частично разупорядоченная структура  $AuCu_3$ . Схематично показаны три пары узлов (стрелки), для которых атомы  $Au \leftrightarrow Cu$  поменялись местами.

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:



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 (ДН), и энтропийным Т ДS, 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 р и температуру Т:

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

Для системы с переменным числом частиц этот дифференциал записывается так:  $dG = -S \ dT + V \ dP + \mu \ dN.$ 

$$dG = -\hat{S} dT + V dP + \mu dN.$$

Здесь и — 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  $P = \mathrm{const}, \ T = \mathrm{const}$ 
 $d(U + pV - TS) \leqslant 0.$ 
 $d(G) \leqslant 0.$ 

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  $E_{\nu}^{f}$ 

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

$$S = k \ln m$$

$$F = E_0 + n_v E_v^f - kT\{(n_v + N_A)[\ln(n_v + N_A) - 1] - n_v(\ln n_v - 1) - N_A(\ln N_A - 1)\}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_{v}} = 0 \qquad n_{v} = (N_{A} + n_{v})e^{-\frac{E_{v}^{f}}{kT}} \qquad C_{v}^{*} = e^{-\frac{E_{v}^{f}}{kT}}$$

При температуре близкой к температуре плавления кристалла  $T_{nn} \approx 10^3 \, \mathrm{K}$  равновесная концентрация составляет величину  $C_{v}^* \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$ 

# ДЗ

### Задача 1

Ввести в задачу о равновесной конценрации дефектов давление. Подходящий потенциала -термодинамический потенциал  $\Phi = F + pV = F + P(V_0 + n_v \delta V_v^*)$  , где  $\delta V_v^* = \omega_0 + \delta V_v$  ;  $\omega_0$  — увеличение объема при переносе атома на поверхность,  $\delta V_v$  — 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 АВ.

Построить график изменения концентрации вакансий от концентрации сплава.

# Пространственная неоднородность и зависимость от времени распределения

$$\frac{dn_{V}}{dt} = G_{V} - kn_{V}n_{I} + \nabla(D_{V}\nabla n_{V}) - \gamma_{V}(n_{V} - n_{V}^{*})$$

$$\frac{dn_{I}}{dt} = G_{V} - kn_{V}n_{I} + \nabla(D_{V}\nabla n_{V}) - \gamma_{V}(n_{V} - n_{V}^{*})$$

$$rac{dn_I}{dt} = G_I - kn_V n_I + 
abla \left(D_I 
abla n_V
ight) - \gamma_I \left(n_I - n_I^*
ight)$$
 Здесь

- источники вакансий и междоузлий,

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

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

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