

Объемные эффекты в теории равновесных и квазиравновесных состояний многокомпонентных твердых растворов

© М.А. Захаров

Новгородский государственный университет,
173003 Новгород, Россия

E-mail: theophy@info.novsu.ac.ru

(Поступила в окончательном виде 21 апреля 1999 г.)

Построена феноменологическая теория равновесных и квазиравновесных состояний многокомпонентных твердых растворов с учетом объемных эффектов. Квазиравновесные состояния характеризуются выполнением только части условий термодинамического равновесия системы. Учет короткодействующих частей межатомных взаимодействий осуществлен с помощью введения собственных объемов атомов на основании обобщенной решеточной модели. Дальнедействующие части потенциалов учтены в приближении эффективного поля. Уравнения для квазиравновесных компонентов в растворах выведены с учетом неоднородности в распределениях менее подвижных неравновесных компонентов. Получены условия спиноподобного распада твердого раствора с произвольным числом компонентов как в равновесном, так и в квазиравновесном случаях. Найдено уравнение равновесного спиноподобного распада трехкомпонентного микрогетерогенного твердого раствора.

Хорошо известно, что конфигурации многих конденсированных систем, в том числе твердых растворов [1], спиновых стекол [2,3] и т.д. в силу медленности процессов перестройки не являются равновесными. Эти системы являются неэргодичными и их расчет не может осуществляться на основе традиционной статистической термодинамики. Описание такого сорта систем в общей ситуации представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Цель настоящей работы состоит в построении феноменологической теории неравновесных систем в приближении локального равновесия. Заметим, что необратимые процессы допускают подобное описание на "гидродинамической стадии", на которой условия полного равновесия в системе еще не достигнуты, но уже могут быть введены локальные термодинамические переменные. При этом связь между локальными термодинамическими переменными такова, как в равновесной термодинамике [4,5].

В большинстве случаев наиболее быстро достигается тепловое равновесие, в жидких конденсированных системах, как правило, — механическое и тепловое равновесие. Самым медленным процессом обычно является достижение системой химического равновесия.

При этом в подавляющем большинстве многокомпонентных твердых растворов имеет место дополнительная особенность — иерархия атомных подвижностей различных компонентов [6,7]. В результате условия химического равновесия (постоянство химического потенциала) для разных компонентов достигаются на разных масштабах времен. Соответственно, если время с момента установления внешних термодинамических условий заметно меньше наибольшего из времен релаксации, то в системе успевают удовлетвориться только часть условий термодинамического равновесия. Такие состояния системы будем называть квазиравновесными состояниями [8].

В работах [8,9] анализ квазиравновесных состояний растворов был произведен в рамках обобщенной решеточной модели [9,10], учитывающей объемные эффекты, наличие которых приводит к исчезновению четкости понятий кристаллической решетки и вероятностей заполнения "узлов" решетки разными компонентами. В этой связи метод статических концентрационных волн, предложенный в работах Кривоглаза и Смирнова (см., например, [11]) и развитый Хачатуряном [12] при отсутствии объемных эффектов в однородных растворах, потребовал корректировки. Обобщение на случай неоднородных растворов (без учета объемных эффектов) было выполнено А.И. Олемским [13] (см. также [14]).

Учет объемных эффектов и иерархии подвижностей компонентов является ключевым моментом также к развитию теории влияния механических напряжений, порождаемых в диффузионной зоне, на кинетику диффузионных процессов. Так, согласно [15,16], возникновение механических напряжений в диффузионной зоне обусловлено двумя причинами — объемными эффектами, вызывающими концентрационные напряжения, и существенными различиями в атомных подвижностях различных компонентов, генерирующими диффузионные напряжения. Существующие теории, основанные на классической теории упругости, используют преимущественно макроскопический характер описания (см., например, [18,17]), и их применение на атомных масштабах длин, на которых само понятие механических напряжений теряет смысл, вызывает определенные сомнения. Еще более сомнительным становится понятие деформации в случае раствора, атомные размеры компонентов которого заметно различаются. В этом плане более удовлетворительной представляется обобщенная решеточная модель, в которой исходными понятиями являются удельные объемы компонентов.

В работе [8] построена феноменологическая теория квазиравновесных тройных систем. В частности, был рассмотрен тройной твердый раствор с фиксированным (неравновесным) распределением наименее подвижного компонента, найдено условие расслоения фаз и показано существование температурного интервала, в котором в системе сосуществуют процессы противоположной направленности.

Развивая общую теорию, будем исходить из того, что при изменении внешних условий (температуры, давления и т.д.) в системе, находящейся в квазиравновесии, могут иметь место неравновесные фазовые превращения, характеристики которых могут отличаться от равновесных фазовых переходов. В этой связи излагаемая далее теория носит единый характер, описывая как равновесные, так и неравновесные фазовые превращения в многокомпонентных твердых растворах.

В первой части работы изложен формализм, позволяющий учитывать объемные эффекты и другие ограничения в статистической термодинамике. В качестве примера реализации развиваемого аппарата приводится вывод системы уравнений для равновесного распределения материи в конденсированных системах, а также выводится уравнение равновесного спиноподобного распада тройного раствора.

Во второй части работы используются полученные связи между термодинамическими переменными в приближении локального равновесия для исследования квазиравновесных систем.

1. Равновесные состояния растворов и равновесные спинодали

Рассмотрим m -компонентный твердый раствор, пространственные распределения компонентов которого задаются локальными плотностями числа частиц $n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r}), \dots, n_m(\mathbf{r})$. Функционал свободной энергии Гельмгольца F для данной термодинамической системы в приближении самосогласованного поля с учетом только парных взаимодействий может быть записан в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint \mathcal{V}_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}'') n_j(\mathbf{r}') dV'' dV' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) dV, \quad (1)$$

где первое слагаемое есть конфигурационная часть свободной энергии в приближении эффективного поля, $\mathcal{V}_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')$ — потенциал парного взаимодействия частиц i -го и j -го компонентов, находящихся в точках \mathbf{r}'' и \mathbf{r}' соответственно, второе слагаемое представляет собой энтропийный член свободной энергии в приближении регулярных растворов, T — температура в энергетических единицах, интегрирование ведется по всему объему

системы V , а $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r})$ — суммарная плотность числа частиц.

Будем отыскивать экстремум функционала F при дополнительных условиях. Первое условие — ограничение плотностей компонентов, обусловленное интенсивным отталкиванием между атомами на малых расстояниях. В этой связи, следуя [10], введем "собственные" объемы частиц компонентов системы ω_i . Учтем, что в произвольной точке раствора должно выполняться условие занятости каждого элемента пространства

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \quad (2)$$

которое будем называть принципом плотной упаковки. Введение собственных объемов является крайней формой учета интенсивного отталкивания частиц на малых расстояниях. В частности, имеем ограничение плотностей сверху: $n_i(\mathbf{r}) \leq 1/\omega_i$.

Второе условие — закон сохранения числа частиц для каждого из компонентов —

$$\int n_i(\mathbf{r}) dV - N_i = 0, \quad (3)$$

где N_i — полное число частиц i -го компонента в системе.

Для нахождения экстремума функционала (1) с учетом (2) и (3) введем новый функционал (Лагранжа)

$$\Phi = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int n_i(\mathbf{r}) dV - N_i \right] - \int \Psi(\mathbf{r}) \left[\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right] dV, \quad (4)$$

где μ_i и $\Psi(\mathbf{r})$ суть неопределенные множители Лагранжа (μ_i — химический потенциал i -го компонента).

Приравняв к нулю вариационную производную $(\delta\Phi/\delta n_i(\mathbf{r}))_{n_j(\mathbf{r})}$, найдем

$$\mu_i = \sum_{j=1}^m \int \mathcal{V}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Отсюда получим условие химического равновесия i -го компонента

$$\sum_{j=1}^m \int \mathcal{V}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) = C_i, \quad (6)$$

где C_i — произвольные постоянные.

Таким образом, замкнутая система уравнений, описывающая полное химическое равновесие, имеет вид

$$\sum_{j=1}^m \int \mathcal{V}_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) = C_i, \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1,$$

(число неизвестных функций в этой системе нелинейных интегральных уравнений равно $(m + 1)$: $\Psi(\mathbf{r})$ и $n_i(\mathbf{r})$).

Фазовый переход всегда связан с неединственностью гиббсовских состояний [18]. Это означает, что система уравнений (7) в случае фазового перехода должна иметь неединственное решение. Поэтому критерием фазового перехода в системе является появление точки ветвлений решений при изменении термодинамических условий.

Имею в виду исследование спинодального распада раствора, рассмотрим переход от однородного к неоднородному распределению компонентов. Представим локальные концентрации компонентов в виде

$$n_i(\mathbf{r}) = n_i^0 + \delta n_i(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где $\delta n_i(\mathbf{r})$ есть бесконечно малое отклонение локальной плотности i -го компонента от равновесного значения n_i^0 .

После линеаризации по $\delta n_i(\mathbf{r})$ и $\delta \Psi(\mathbf{r})$ и преобразования Фурье-системы (7), найдем

$$\sum_{j=1}^m \tilde{\mathcal{V}}_{ij} \delta \tilde{n}_j + T \left[\frac{\delta \tilde{n}_i}{n_i^0} - \frac{\delta \tilde{n}}{n_0} \right] - \omega_i \delta \tilde{\Psi} = 0, \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \delta \tilde{n}_i = 0,$$

(тильдой над символом функции обозначено ее Фурье-преобразование, зависимость Фурье-трансформант функций от \mathbf{k} здесь и во всех последующих формулах опускается).

Данную однородную линейную относительно $\delta \tilde{n}_i$ и $\delta \tilde{\Psi}$ систему алгебраических уравнений представим в матричном виде

$$Ax = 0, \quad (10)$$

где

$$A = \begin{pmatrix} \tilde{\mathcal{V}}_{11} + \lambda_{11} & \dots & \tilde{\mathcal{V}}_{1m} + \lambda_{1m} & -\omega_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{\mathcal{V}}_{m1} + \lambda_{m1} & \dots & \tilde{\mathcal{V}}_{mm} + \lambda_{mm} & -\omega_m \\ -\omega_1 & \dots & -\omega_m & 0 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$\lambda_{ij} = T((\delta_{ij}/n_j^0) - (1/n^0))$, δ_{ij} — дельта-функция и

$$x = \begin{pmatrix} \delta \tilde{n}_1 \\ \vdots \\ \delta \tilde{n}_m \\ \delta \tilde{\Psi} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

В точке ветвления система интегральных уравнений (7) (и алгебраических (9)) имеет нетривиальное решение, следовательно

$$\det A = 0. \quad (13)$$

Отсюда, в частности, при равенстве удельных объемов всех компонентов из (13) получается известный [19] результат.

Для тройного раствора, находящегося в полном равновесии, используя критерий распада (13) и явный вид матрицы $A(11)$, получим уравнение спинодали

$$T^2 - \left(n_1^0 n_2^0 n_3^0 \gamma_1 + n^0 \sum_{i < j} \tilde{W}_{ij} n_i^0 n_j^0 \right) T - \omega_1^2 \omega_2^2 \omega_3^2 n^0 n_1^0 n_2^0 n_3^0 \gamma_2 = 0, \quad (14)$$

где

$$\gamma_1 = \sum_{i \neq j, j \neq k, k \neq i}^3 \left(\tilde{\mathcal{V}}_{ij} \omega_k (\omega_i + \omega_j - \omega_k) - \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{V}}_{ii} \omega_j \omega_k \right),$$

$$\tilde{W}_{ij} = \omega_i^2 \omega_j^2 \left(2 \frac{\tilde{\mathcal{V}}_{ij}}{\omega_i \omega_j} - \frac{\tilde{\mathcal{V}}_{ii}}{\omega_i^2} - \frac{\tilde{\mathcal{V}}_{jj}}{\omega_j^2} \right),$$

$$\gamma_2 = \sum_{i < j}^3 \left(\frac{\tilde{\mathcal{V}}_{ij}^2 - \tilde{\mathcal{V}}_{ii} \tilde{\mathcal{V}}_{jj}}{\omega_i^2 \omega_j^2} \right) + \sum_{i \neq j, j \neq k, k \neq i}^3 \frac{\tilde{\mathcal{V}}_{ij}}{\omega_i \omega_j \omega_k} \times \left(\frac{\tilde{\mathcal{V}}_{kk}}{\omega_k} - \frac{\tilde{\mathcal{V}}_{jk}}{\omega_j} \right). \quad (15)$$

Отметим, что \tilde{W}_{ij} представляет собой аналог энергии смешения теории Горского–Брэгга–Вильямса с учетом собственных объемов компонентов.

Уравнение спинодали тройного твердого раствора (14) является обобщением известного уравнения Пригожина [20]. Не приводя детального количественного анализа уравнения (14), тем не менее заметим, что, в частности, для бинарных растворов i -го и j -го компонентов имеем критическую температуру расслоения фаз вида

$$T_c = n^0 n_i^0 n_j^0 \max_{\{k\}} \tilde{W}_{ij}. \quad (16)$$

Здесь предполагается выполнение критерия распада бинарного раствора в теории Горского–Брэгга–Вильямса — условия положительности энергии смешения.

2. Квазиравновесные состояния многокомпонентного раствора

Изложенная в предыдущем разделе теория равновесных состояний многокомпонентных твердых растворов с учетом объемных эффектов допускает непосредственное обобщение на случай квазиравновесных состояний системы. Распределения компонентов, достигших промежуточного равновесия на рассматриваемом масштабе времен, описываются уравнениями типа (6), а распределения менее подвижных компонентов системы задаются фиксированными начальными плотностями. Последние всегда могут считаться известными изначально.

Пронумеруем компоненты системы в порядке убывания подвижностей их атомов. Рассмотрим наиболее общий случай квазиравновесных состояний твердого раствора. Пусть первые k ($k < m$) компонентов системы достигли промежуточного равновесия; остальные $m - k$ компонентов в силу своих меньших атомных подвижностей играют роль неоднородной среды. В этом случае вместо $m + 1$ уравнения системы (7) мы имеем только $k + 1$ уравнение с $k + 1$ неизвестной функцией.

Исследуя условия распада квазиравновесного раствора следует ожидать, что критическая температура и составы сосуществующих фаз зависят от концентраций всех малоподвижных компонентов, играющих в данном квазиравновесном состоянии роль "среды".

Найдем условия спиноподального распада твердого раствора, находящегося в данном квазиравновесном состоянии. При этом будем считать, что все малоподвижные компоненты распределены в системе слабо-неравномерно, флуктуируя вблизи своих стационарных значений n_i^0 . Вследствие данного предположения локальные плотности всех компонентов как подвижных, так и малоподвижных, допускают представление (8). Линеаризуя систему, аналогичную (7), с учетом (8) и (9) по $\delta n_i(\mathbf{r})$ и $\delta \Psi(\mathbf{r})$ и осуществляя преобразование Фурье, получим неоднородную, линейную относительно $\delta \tilde{n}_i$ и $\delta \tilde{\Psi}$ систему алгебраических уравнений, которую запишем в матричном виде

$$Ax = B, \quad (17)$$

где

$$A = \begin{pmatrix} \tilde{V}_{11} + \lambda_{11} & \dots & \tilde{V}_{1k} + \lambda_{1k} & -\omega_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{V}_{k1} + \lambda_{k1} & \dots & \tilde{V}_{kk} + \lambda_{kk} & -\omega_k \\ -\omega_1 & \dots & -\omega_k & 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$x = \begin{pmatrix} \delta \tilde{n}_1 \\ \vdots \\ \delta \tilde{n}_k \\ \delta \tilde{\Psi} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} \sum_{j=k+1}^m [-\tilde{V}_{1j} + \frac{T}{n^0}] \delta \tilde{n}_j \\ \vdots \\ \sum_{j=k+1}^m [-\tilde{V}_{kj} + \frac{T}{n^0}] \delta \tilde{n}_j \\ \sum_{j=k+1}^m \omega_j \delta \tilde{n}_j \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Наличие в системе неравновесного фазового перехода, как уже отмечалось, связано с неединственностью гиббсовских состояний и возникновением точки ветвления соответствующей линеаризованной системы (в данном случае этой системой является (17)).

Совместность системы уравнений влечет за собой равенство рангов основной A и расширенной A' матриц системы (17), а неединственность решений системы приводит к условию $\text{rank } A < (k+1)$. В результате имеем

$$\Delta = 0, \quad \Delta_1 = 0, \quad \dots \quad \Delta_{k+1} = 0, \quad (20)$$

здесь Δ — определитель матрицы A , Δ_i — определитель матрицы, получаемой при замене i -го столбца основной матрицы A на столбец свободных членов B .

Система (20) является критерием спиноподального распада m -компонентного твердого раствора, k компонентов которого достигли промежуточного равновесия; она же и определяет неравновесную температуру фазового перехода и границу неравновесной метастабильности в растворе.

Отметим, что в случае равномерного распределения $m - k$ малоподвижных неравновесных компонентов линейная система (17) является однородной и условия $\Delta_i = 0$ системы (20) заведомо выполняются, вследствие чего равенство нулю определителя Δ является не только необходимым условием спиноподального распада раствора, но и достаточным.

Существенной особенностью расслоения фаз многокомпонентного раствора, находящегося в квазиравновесном состоянии, в отличие от равновесного является появление дополнительных условий системы (20) вида $\Delta_i = 0$. Таким образом, выполнение условия расслоения равновесного раствора $\Delta = 0$ оказывается недостаточным для возникновения фазового перехода в квазиравновесном растворе.

Количественный анализ уравнения спиноподали будет выполнен в следующей работе.

В заключение перечислим основные результаты данной работы.

1) Построена единая феноменологическая теория равновесных и квазиравновесных состояний многокомпонентных твердых растворов с учетом собственных объемов компонентов в приближении локального равновесия.

2) Получены условия спиноподального распада данных термодинамических систем, находящихся в произвольном квазиравновесном состоянии, в том числе и в равновесии.

3) Выведено уравнение спиноподали равновесного тройного раствора с учетом объемных эффектов.

Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц, Г.И. Степанова. ЖЭТФ **33**, 2(8), 485 (1957).
- [2] K. Binder, A.P. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 4, 801 (1986).
- [3] D. Chowdhury. Spin glasses and other frustrated systems. World Scientific, Singapore (1986). 385 p.
- [4] С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. Мир, М. (1964). 456 с.
- [5] К.П. Гуров. Феноменологическая теория необратимых процессов. Наука, М. (1978). 128 с.
- [6] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [7] Б.Я. Любов. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. Мир, М. (1981). 296 с.
- [8] М.А. Захаров. ФТТ **41**, 1, 60 (1999).
- [9] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. ФММ **59**, 2, 261 (1985).
- [10] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. Обобщенная решеточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск (1985). С. 173.
- [11] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.
- [12] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [13] А.И. Олемской. Изв. вузов. Физика, **9**, 48 (1980).
- [14] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. МГУ, М. (1987). 336 с.
- [15] Я.Е. Гегузин. Диффузионная зона. Наука, М. (1979). 344 с.
- [16] Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. Металлургия, М. (1971). 344 с.
- [17] В.С. Еремеев. Диффузия и напряжения. Энергоатомиздат, М. (1984). 184 с.
- [18] Х.-О. Георги. Гиббсовские меры и фазовые переходы. Мир, М. (1992). 624 с.
- [19] D. de Fontaine. Solid State Phys.: Adv. Res. and Appl. **34**, 74 (1979).