

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СИГМА - ФАЗОЙ

Ефимова Е.Д.

Руководители – доц., к.ф.-м.н. Русаков Г.М., проф. д.ф.-м.н. Сон Л.Д.

УрФУ, Екатеринбург

karitu@mail.ru

Целью данной работы является термодинамическое моделирование в рамках предельно упрощенной схемы возможных типов фазовых диаграмм в координатах температура – состав (ФД) двойных сплавов А-В, которые характеризуются полной смешиваемостью компонентов в области достаточно высоких температур и образуют промежуточную фазу вблизи эквиатомного состава в области низких температур (σ -фазу).

Неравновесный термодинамический потенциал сплава $G(c, T, \varphi)$ моделируется как сумма свободной энергии регулярного раствора с положительной энергией смещения ε и полиномиального выражения от скалярного параметра порядка φ :

$$G(c, T, \varphi) = G_{reg}(c, T) + G_{add}(c, T, \varphi),$$
$$G_{reg}(c, T) = \varepsilon c(1 - c) + T \{c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)\},$$
$$G_{add}(c, T, \varphi) = 12g \left(\frac{p(c, T)}{2} \varphi^2 - \frac{p(c, T) + 1}{3} \varphi^3 + \frac{1}{4} \varphi^4 \right).$$

Последнее слагаемое описывает фазовый переход первого рода на некоторой линии, заданной условием $p(c, T) = 1/2$, в плоскости температура - концентрация. Эта линия делит температурно-концентрационную плоскость сплава с замороженным составом на две части: область с равновесным значением $\varphi = 0$ (состояние истинного раствора) и ограниченную по температуре и концентрации (вблизи точки равного состава) область с равновесным значением $\varphi = 1$ (состояние σ -фазы). Таким образом, параметр порядка данной модели φ может быть интерпретирован как маркер двух возможных состояний сплава с замороженным составом: истинный раствор и σ -фаза. Линии, заданные уравнениями $p(c, T) = 0$ и $p(c, T) = 1$, определяют на температурно-концентрационной плоскости сплава с замороженным составом спинодали (линии потери устойчивости фаз по отношению к изменению параметра порядка φ) истинного раствора и σ -фазы соответственно. Свободные энергии $G_{alloy}(c, T)$ и $G_{sigma}(c, T)$ для этих фаз модели имеют вид: $G_{alloy}(c, T) = G_{reg}(c, T)$, $G_{sigma}(c, T) = G_{reg}(c, T) + g(2p(c, T) - 1)$.

Для «запуска» модели нужно конкретизировать функциональный вид выражения $p(c, T)$. При моделировании сплава с промежуточной фазой стехиометрического состава $c_0 = 0,5$ и предельной температурой существования T_0 в простейшем приближении функцию $p(c, T)$ можно задать соотношением:

$$p(c, T) = 1 / 2 + a[T - T_0 + k(c_0 - c)^2].$$

Условие $p(c, T) = 1 / 2$, которое определяет область равновесного существования промежуточной фазы на температурно-концентрационной плоскости сплава с замороженным составом, дает ее границу в виде опрокинутой параболы с вершиной в точке (c_0, T_0) .

Таким образом, в наиболее экономном варианте термодинамический потенциал модели содержит четыре параметра ε, g, k, T_0 определяющие значимые характеристики бинарной системы А-В: температуру Курнакова истинного раствора, выигрыш в энергии образования σ -фазы эквиатомного состава при абсолютном нуле температуры по отношению к истинному раствору ($2gT_0$), ширину концентрационного и температурного интервалов существования σ -фазы в сплаве с замороженным составом ($2\sqrt{T_0/k}$ и T_0). Условием $k = 25$ фиксировался концентрационный интервал существования σ -фазы ($0,5 \pm 0,2$), а выбор $T_0 = 1$ устанавливал гомологический масштаб температуры.

Варьируя в физически разумных пределах оставшиеся два параметра модели (ε и g), в рамках стандартной процедуры исследования равновесия фаз в сплавах (см. выше) удастся получить четыре различных типа равновесных ФД температура-состав с промежуточной σ -фазой, в том числе все варианты диаграмм состояния, которые в настоящее время установлены экспериментально.

1. ФД с промежуточной σ -фазой и непрерывным рядом твердых растворов выше предельной температуры ее существования. Областей распада истинного раствора на ФД, ни при каких температурах не наблюдается (рис.1). Параметры модели: $\varepsilon = 2, g = 0,5$.

2. ФД на которой область равновесного существования σ -фазы ограничена по температуре сверху синтектоидным равновесием σ -фазы с α - и β -твердыми растворами. Выше температуры тройного равновесия на ФД наблюдается купол расслоения истинного раствора (рис.2). Параметры модели: $\varepsilon = 2,5, g = 0,5$.

3. ФД на которой область равновесного существования σ -фазы ограничена по температуре снизу эвтектоидным равновесием σ -фазы с α - и β -твердыми растворами. Область расслоения истинного раствора на ФД

наблюдается ниже температуры тройного равновесия (рис. 3). Параметры модели: $\varepsilon = 1,5$, $g = 0,125$.

4. ФД на которой область равновесного существования σ -фазы ограничена по температуре с обеих сторон синтектоидным и эвтектоидным равновесиями σ -фазы с α - и β -твердыми растворами. Области распада истинного раствора на ФД наблюдаются как при высоких, так и при низких температурах (рис. 4). Параметры модели: $\varepsilon = 2,5$, $g = 0,295$. Максимальная ширина области гомогенности σ -фазы мала ($\approx 0,002$).

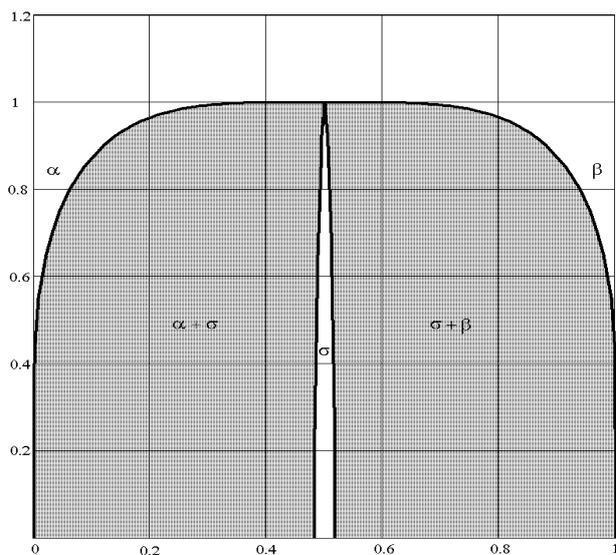


Рисунок 1.

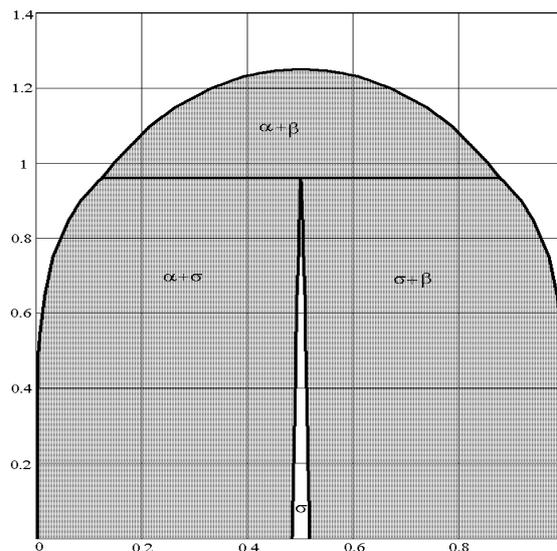


Рисунок 2.

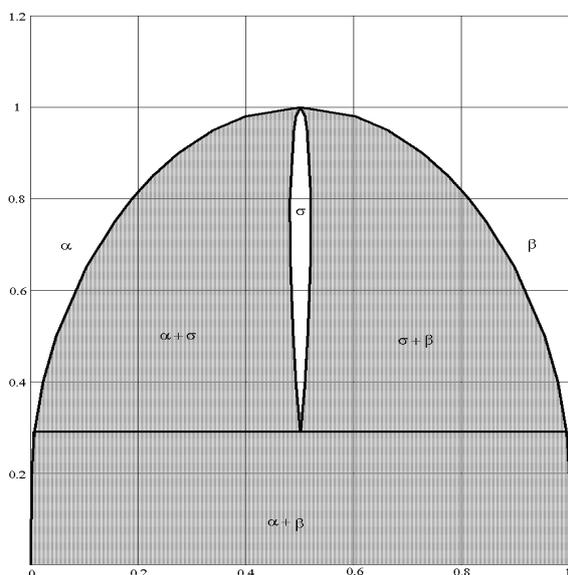


Рисунок 3.

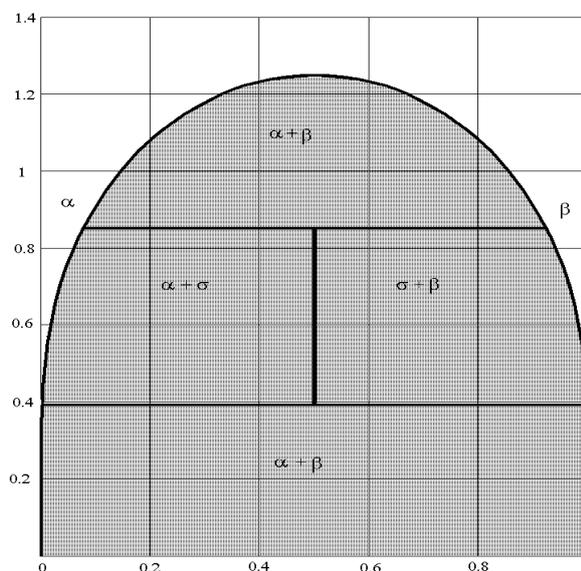


Рисунок 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт П895 от 18.08.2009 (проект НК-16П/1).