

В. М. КАМЫШОВ, А. Г. ГОРБАТОВ, А. Н. МЕНЬ, Ю. А. НЕЧАЕВ,
Т. С. СУББОТИНА, член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ДЕФЕКТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ УЗЛАМИ

Кластерная модель растворов, предложенная авторами (1), позволила описать большую совокупность концентрационных зависимостей ряда свойств для бездефектных растворов. В настоящей работе дается обобщение этой модели на случай дефектных твердых растворов, содержащих неэквивалентные узлы.

В кластерной модели (1) для описания зависимостей от состава тех или иных свойств последние представляются в виде суммы невзаимодействующих друг с другом составляющих (кластеров). В этом случае свойство (g) раствора есть аддитивная сумма свойств (g_i) компонентов с концентрациями (α_i)

$$g = g_1\alpha_1 + g_2\alpha_2 + \dots + g_i\alpha_i \quad (1)$$

Выбор компонентов и определение их концентрации в растворе — основная задача в кластерной теории.

Пусть дефектный твердый раствор $A_{C_1}^{(1)} \dots A_{C_n}^{(n)} B_{X_1}^{(1)} \dots B_{X_m}^{(m)}$ состоит из n сортов металлических (А) атомов и m сортов неметаллических (В) атомов с концентрациями C_n и X_m соответственно. Будем считать, что помимо этих атомов имеются еще частицы-дефекты $\square_A^{(i)}$ ($i = 1, \dots, n$) и $\square_B^{(j)}$ ($j = 1, \dots, m$). Такой раствор можно описать матрицей $(^2, ^3)$, состоящей из l строк и $2(m+n)$ колонок, по числу подрешеток (l) и частиц. Если ограничиться структурами замещения, то при $l = 2$ матрица раствора, имеющего дефекты в металлической d_1 и неметаллической d_2 подрешетках будет иметь вид

$$\left(\begin{array}{cccc} A^{(1)} \dots A^{(n)} & B^{(1)} \dots B^{(m)} & \square_A^{(1)} \dots \square_A^{(n)} & \square_B^{(1)} \dots \square_B^{(m)} \\ ((q_1 - d_1) \kappa_1 \dots (q_1 - d_1) \kappa_n; & 0 \dots 0; & d_1 \kappa_1 \dots d_1 \kappa_n; & 0 \dots 0 \\ 0 \dots 0 & (q_2 - d_2) \lambda_1 \dots (q_2 - d_2) \lambda_m; & 0 \dots 0; & d_2 \lambda_1 \dots d_2 \lambda_m \end{array} \right) \quad (2)$$

Здесь $\kappa_1, \dots, \kappa_n$ и $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ доли комплектности металлической и неметаллической подрешеток, обусловленные соответствующим сортом частиц, причем $\sum \kappa_i = 1$ и $\sum \lambda_j = 1$. Значения κ_n и λ_m определяются из условий

$$(q_1 - d_1) \kappa_i = k_i / p_A; \quad (q_2 - d_2) \lambda_j = k_j / p_B, \quad (3)$$

где k_i (k_j) — число частиц данного сорта в подрешетках металла (неметалла) соответственно. p_A (p_B) — общее число узлов элементарной ячейки металлической (неметаллической) подрешетки. Величина q_i характеризует число мест в подрешетке и определяется типом решетки. Так, для структуры NaCl $q_1 = q_2 = 1$, перовскита $q_1 = 4$, $q_2 = 1$ и т. д. Для растворов внедрения возникает необходимость помимо основных подрешеток добавить в матрицу (2) r строк, соответствующих количеству неэквивалентных позиций внедренных атомов.

Представим раствор в виде набора двойных соединений $A^{(i)}B^{(j)}$. Каждое соединение, вообще говоря, должно быть изоструктурным раствору. В противном случае его структуру следует записать идентичной раствору ⁽¹⁾. Такие гипотетические структуры имеют отличные от реальных количества дефектов, что отразится в написании матрицы (2) в виде дополнительных слагаемых к d .

Соединения $A^{(i)}B^{(j)}$ могут иметь дефекты в обеих подрешетках. Естественно предположить, что область существования вещества ограничивается экстремальными значениями дефектностей соответствующими точками 1, 2, 3, 4 на рис. 1 по всем наборам $A^{(i)}B^{(j)}$. В обозначениях рис. 1 вторые цифры при d отвечают минимальным (1) и максимальным (2) значениям дефектности. Иными словами, свойство соединения $A^{(i)}B^{(j)}$ с позиций моде-

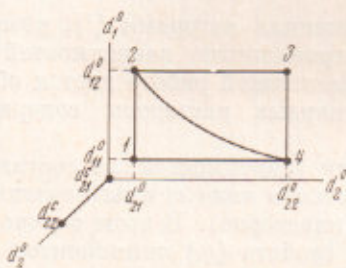


Рис. 1. Области допустимых значений дефектностей для составляющих оксикарибид титана веществ (обозначения в тексте)

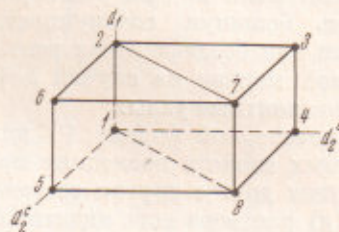


Рис. 2. Графическое изображение кластерных компонентов оксикарибид титана (обозначения в тексте)

ли кластерных компонентов можно представить в виде суммы свойств четырех составляющих (1—4) с соответствующими концентрациями (α_i).

Рассмотрим теперь раствор, когда $(n + m) > 1$. Очевидно, что графическое изображение раствора по крайним значениям дефектностей для каждого из составляющих веществ потребует перехода от плоской системы координат к пространственной; причем, уже для $(n + m) = 4$ может возникнуть необходимость в четырехмерной системе координат, а в общем случае — в $(n + m)$ -мерной. Максимальное число компонентов, необходимых для полного описания свойства раствора, составит $4nm$.

Матрицей типа (2) может быть описан каждый компонент раствора, но элементарно ее будут постоянные числа. Разложим матрицу (2) на сумму элементарных матриц кластерных компонентов с коэффициентами (α_i), определяющими их концентрации. Значения (α_i) можно определить из уравнений баланса между элементами матрицы (2) и матриц кластерных компонентов. Система из $2(n + m)$ таких уравнений в общем случае неопределенна, так как количество неизвестных ($4nm$) больше числа уравнений. Последовательным исключением части неизвестных можно подобрать такие комбинации, которые опишут раствор. При наличии экспериментальных данных эта задача существенно облегчается.

Проиллюстрируем общую схему на примере оксикарибид титана TiC_xO_y (структура NaCl). Экспериментальные данные по дефектности TiO_y ⁽³⁾ и TiC_x ⁽⁴⁾ позволяют схематически изобразить области существования этих веществ, как это показано на рис. 1. Здесь индексы O и C относятся к соответствующим дефектным соединениям. Очевидно, что пространственная фигура, описывающая раствор, должна включать, как предельные случаи, и области изменения дефектностей исходных веществ. Такой фигурой может быть параллелепипед одна из вершин которого лежит в начале координат (рис. 2). Значения дефектностей в вершинах 2 и 4 могут быть получены (при отсутствии данных) экстраполяцией зависимости $d_1(d_2)$ к значениям $d_1 = 0$ ($d_2 = 0$).

Матрица (2) рассматриваемого раствора при условии $q_1 = q_2 = 1$, $x_1 = 1$ примет вид

$$\begin{pmatrix} \text{Ti} & \text{C} & \text{O} & \square_{\text{Ti}} & \square_{\text{C}} & \square_{\text{O}} \\ (1-d_1, & 0 & 0 & d_1 & 0 & 0 \\ 0; & (1-d_2)(1-\lambda); & (1-d_2)\lambda; & 0; & d_2(1-\lambda); & d_2\lambda \end{pmatrix} \quad (4)$$

Этот раствор может быть описан 8 компонентами, показанными на рис. 2. Однако для определения a_i мы можем воспользоваться 6 уравнениями, из которых только 4 являются независимыми. Учитывая характер связи d_1 (d_2) для TiO_y ($\Delta d < 0$), для описания зависимости от состава его свойств достаточно 3 компонента (1, 2, 4). С другой стороны, TiC_x при $x \leq 1$ содержит дефекты лишь в неметаллической подрешетке, $d_1 = 0$. Таким образом, для TiC_xO_y концентрации компонентов 3, 6, 7, 8 равны нулю и система уравнения, связывающая концентрации компонентов 1, 2, 4, 5 имеет единственное решение. В приведенном примере компонент 1 является гипотетическим бездефектным раствором. Свойство этого компонента можно определить по уравнению (1), используя одно экспериментальное значение для раствора какого-либо состава. Расчеты зависимости от состава параметров решеток оксикарбидов титана, оксинитридов титана и ванадия, а также оксидов, карбидов, нитридов этих же элементов показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 3.

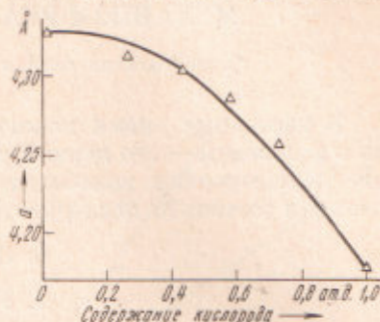


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных (линия) и экспериментальных (∇) точек зависимостей параметр решетки a — состав для оксикарида титана

Свердловский институт народного хозяйства

Поступило
13 I 1971

Институт металлургии Уральского филиала
Академии наук СССР
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Men, M. P. Bogdanovič et al., J. Phys. Chem. Solids, 31, 2117 (1970). ² А. М. Мень, Физ. мат. и металловед., 9, 801 (1960). ³ А. Н. Мень, там же, 7, 633 (1959). ⁴ Б. Я. Сухаревский, ЖФХ, 43, 3103 (1969). ⁵ S. P. Denker, J. Less-common Metals, 14, 1 (1968). ⁶ H. Bittner, H. Goretzki, Monatsh. Chem., 93, 1000 (1962). ⁷ С. И. Алямовский, Е. Н. Щетников и др., Неорганические материалы, 5, 1210 (1969).