

А. Л. УДОВСКИЙ, Ю. В. ВАМБЕРСКИЙ, О. С. ИВАНОВ

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ U — Mo ПРИ 1100° K

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 6 IX 1972)

Твердые растворы металлов, как правило, далеки от идеальных. Например, в системах Pb — Tl ⁽¹⁾, Ni — Mn, Cu — Mn ⁽²⁾, γ -U — β -Zr ⁽³⁾, Sn — Co ⁽⁴⁾, γ -U — Mo (исследованной авторами) наблюдается смена знака избыточных термодинамических функций. Такие системы наиболее интересны для изучения межатомного взаимодействия в твердых растворах.

В настоящей работе произведен расчет избыточной энтропии и энтальпии смешения в системе U — Mo для 1100° K, результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными и таким образом выявлены некоторые особенности атомного взаимодействия компонентов в этих твердых растворах.

Неупорядоченный твердый раствор рассматривается, во-первых, как твердое тело, непрерывно изменяющее свои физические свойства во всем диапазоне концентраций и температур существования раствора; во-вторых, как аддитивная система, состоящая из невзаимодействующих подсистем: а) электронов и ионных остовов среднего размера при $T = 0^\circ \text{K}$; б) фононов; в) термически возбужденных электронов; г) статических смещений ионных остовов, д) перестановок ионных остовов. Подобное рассмотрение идеальных кристаллов чистых металлов, описываемых с помощью независимых подсистем, применялось в ^(5, 6). Выражение для свободной энергии твердого раствора имеет вид

$$F(x, T) = H^0(x) + F_{\text{вибр}}(x, T) + F_{\text{эл}}(x, T) + F_{\text{упр}}(x, T) - TS_{\text{конф}}(x). \quad (1)$$

$H^0(x)$ — энергия химической связи атомов кристаллической решетки при 0° K (без учета энергии нулевых колебаний и энергии упругих искажений). Все компоненты свободной энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам. Расчет проводился при температуре, большей дебаевской (θ). Поэтому:

$$F_{\text{вибр}}(x, T) = F_{\text{вибр}} \left[\frac{\theta(x, T)}{T} \right] \simeq -RT - 3RT \ln \frac{T}{\theta(x, T)} + \frac{9}{8} R\theta(x, 0). \quad (2)$$

Здесь было принято

$$\theta(x, T) = \theta(x, 0) [1 - \alpha_v(x, T) \gamma_T(x) t], \quad (3)$$

где $t = T - \theta(x, 0)$; $\alpha_v(x, T) = 3\alpha_L(x, T)$;

$$\alpha_L(x, T) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ \alpha_L(x), & t \geq 0, \end{cases} \quad (4)$$

— линейный коэффициент термического расширения; γ_T — константа Грюнайзена. Можно показать, что

$$2\alpha_v(x, T) \gamma_T(x) = \beta(x, T) = - \frac{1}{E(x, T)} \frac{E(x, T)}{\partial T}, \quad (5)$$

$E(x, T)$ — модуль Юнга твердого раствора. Известно ⁽⁵⁾

$$F_{эл}(x, T) = -\gamma(x)T^2/2, \quad (6)$$

$\gamma(x)$ — коэффициент электронной теплоемкости.

В выражении для упругой энергии (в отличие от соответствующего уравнения, приведенного в ⁽⁷⁾) учитываются температурные и концентрационные зависимости параметра решетки a и модуля Юнга:

$$F_{упр}(x, T) = \varphi d(x, T) [\Delta d(T)]^2 \cdot E(x, T)x(1-x), \quad (7)$$

где $\varphi = 3\pi/16N_{Az}$, z — координационное число (для о.ц.к. решетки $z = 8$ и $2d = \sqrt{3}a$);

$$d(x, T) = d(x, 0) [1 + \alpha_d(x, T)t], \quad (8)$$

$d(x, 0)$ — кратчайшие расстояния между центрами ионных остовов в кристаллической решетке твердого раствора при $t \leq 0$;

$$\Delta d(T) = d(1, T) - d(0, T); \quad (9)$$

$$E(x, T) = E(x, 0) [1 - \beta(x, T)t]. \quad (10)$$

Рис. 1. Температурные зависимости: a — температуры Дебая для α - (1), β - (2) и γ -урана (3); b — модуля Юнга для α - (1) и γ -урана (2); c — параметра решетки γ -урана (1) и молибдена (2)

(8), представлены на рис. 1. Значения θ при 0°K и γ для γ -урана (и, как промежуточный этап, для β -урана) были рассчитаны с использованием экспериментальных величин θ при 0°K , γ и T_c (температура перехода в сверхпроводящее состояние) для α -урана, скачков энтропии при фазовых

Температурные зависимости, соответствующие формулам (3), (10) и

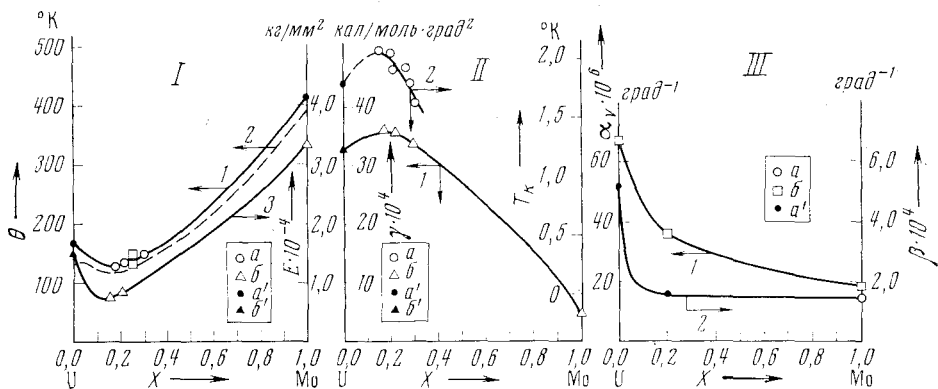


Рис. 2. Концентрационные зависимости: I — температуры Дебая и модуля Юнга: a, b — экспериментальные данные ^(8, 9); a', b' — оценка по экспериментальным данным ^(8, 10, 11); II — коэффициента электронной теплоемкости и T_c : a, b — экспериментальные данные ^(8, 11), a' — экстраполировано в ⁽¹¹⁾, b' — оценено из экспериментальных данных ⁽⁸⁻¹¹⁾; III — объемного коэффициента термического расширения (1) и температурного коэффициента модуля Юнга (2), a, b — экспериментальные данные ^(12, 9, 13), a' — оценено из экспериментальных данных ^(10, 9, 14)

переходах $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$, а также экстраполированного значения T_c для γ -урана. На рис. 2 приведены концентрационные зависимости $\theta(x, 0)$, $E(x, 0)$, $\gamma(x)$, $\alpha_v(x)$ и $\beta(x)$. Из определения избыточной энтропии и (1)–(10) следует:

$$S^{изб}(x, T) = S_{випр}(x, T) + S_{эл}(x, T) + S_{упр}(x, T), \quad (11)$$

где

$$S_{\text{вибр}}(x, T) = - \left[\frac{\partial F_{\text{вибр}}}{\partial T} + \frac{\partial F_{\text{вибр}}}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial T} \right] = S_D \left[\frac{\theta(x, T)}{T} \right] + 3R \frac{1/2 \beta(x) T}{1 - 1/2 \beta(x) t}, \quad (12)$$

$S_D[\theta(x, T) / T]$ — энтропия в дебаевском приближении;

$$S_{\text{эл}}(x, T) = \gamma(x) T; \quad (13)$$

$$S_{\text{упр}}(x, T) = -F_{\text{упр}}(x, T) \left[\frac{\partial \ln d(x, T)}{\partial T} + 2 \frac{\partial \ln \Delta d(T)}{\partial T} + \frac{\partial \ln E(x, T)}{\partial T} \right]. \quad (14)$$

Следовательно, избыточная энтропия смешения равна

$$\Delta S^{\text{изб}}(x, T) = S^{\text{изб}}(x, T) - [(1-x)S(0, T) + xS(1, T)]. \quad (15)$$

Результаты расчета по формулам (11) — (15) сопоставлены с экспериментальной зависимостью избыточной энтропии смешения на рис. 3.

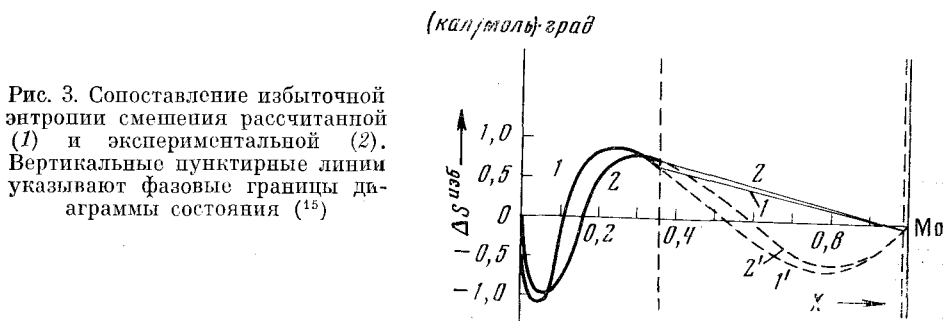


Рис. 3. Сопоставление избыточной энтропии смешения рассчитанной (1) и экспериментальной (2). Вертикальные пунктирные линии указывают фазовые границы диаграммы состояния (15)

Из определения функции Планка энтальпия равна

$$H = \partial \left(\frac{F}{T} \right) / \partial \left(\frac{1}{T} \right), \quad (16)$$

так как эксперимент ведется при P и $T = \text{const}$ и незначительным отклонением параметра решетки от закона Вегарда пренебрегаем.

Из (1) — (10) и (16) следует:

$$H(x, T) = H^0(x) + H_{\text{вибр}}(x, T) + H_{\text{эл}}(x, T) + H_{\text{упр}}(x, T), \quad (17)$$

$$H_{\text{вибр}}(x, T) = \frac{9}{8} R \theta(x, 0) + H_D \left[\frac{\theta(x, T)}{T} \right] + 3R \frac{1/2 \beta(x) T^2}{1 - 1/2 \beta(x) t}, \quad (18)$$

$H_D[\theta(x, T) / T]$ — энтальпия в дебаевском приближении;

$$H_{\text{эл}}(x, T) = \gamma(x) T^2 / 2; \quad (19)$$

$$H_{\text{упр}}(x, T) = -TF_{\text{упр}}(x, T) \left[+ \frac{\partial \ln d(x, T)}{\partial T} + 2 \frac{\partial \ln \Delta d(T)}{\partial T} \right] + \\ + F_{\text{упр}}(x, 0) [1 + \beta(x) \theta(x, 0)] [1 + \alpha_1(x) t] \left[\frac{\Delta d(T)}{\Delta d(0)} \right]^2. \quad (20)$$

Исключая компоненту $\Delta H^0(x)$, величину которой в настоящее время рассчитать не представляется возможным, из (17) и определения энталь-

при смешении, получаем:

$$\begin{aligned}\Delta H^*(x, T) &= \Delta H(x, T) - \Delta H^0(x) = \\ &= \Delta H_{\text{вибр}}(x, T) + \Delta H_{\text{эл}}(x, T) + \Delta H_{\text{упр}}(x, T).\end{aligned}\quad (21)$$

Результаты расчета по формулам (18) — (21) сопоставлены с экспериментальной зависимостью энтальпии смешения на рис. 4.

Как видно из рис. 3 и 4, предложенная физическая концепция твердого раствора позволила рассчитать в хорошем качественном (и даже количественном для энтропии) соответствии с экспериментом зависимости от состава избыточных энтропии и энтальпии смешения переугарного твердого раствора. Форма кривой 1 рис. 3 обусловлена концентрационными зависимостями при $x \leq 0,3$ $S_{\text{вибр}}$ и $S_{\text{эл}}$ (первая смена знака $\Delta S^{\text{изб}}(x; 1100)$), так как $\Delta S_{\text{вибр}}(x; 1100)$ меняет знак), а при $x > 0,5$ — $S_{\text{эл}}$ и $S_{\text{упр}}$ (вторая смена знака $\Delta S^{\text{изб}}(x; 1100)$), так как $\Delta S_{\text{эл}}(x; 1100) \geq 0$ для $\forall x \in [0; 1]$, $\Delta S_{\text{упр}}(x; 1100) < 0$ для $\forall x \in (0; 1)$.

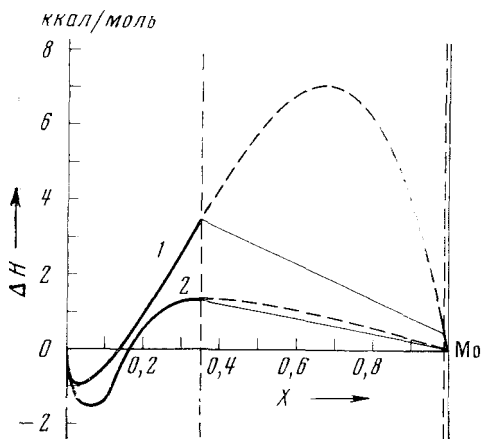


Рис. 4. Сопоставление энтальпии смешения рассчитанной ΔH^* (1) и экспериментальной (2)

$\Delta H_{\text{упр}}(x; 1100)$, так как $\Delta H_{\text{вибр}}(x; 1100) < 0$ для $\forall x \in (0; 1)$, а $\Delta H_{\text{упр}}(x; 1100) > 0$ для $\forall x \in (0; 1)$.

Отрицательный знак упругой компоненты энтропии свидетельствует о возрастании энергии упругих искажений с ростом температуры. Физическая причина этого явления в том, что с ростом температуры увеличение разности параметров решеток γ -урана и молибдена (рис. 1а) преобладает над уменьшением модуля Юнга твердого раствора — формула (7).

Существенно, что расчет был проведен без использования какой-либо экспериментальной точки из термодинамических данных как для избыточной энтропии, так и для энтальпии смешения твердого раствора.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Ламсен, Термодинамика сплавов, М., 1959.
- ² В. Н. Еременко, Г. М. Лукашенко, В. Р. Сидорко, ЖФХ, **42**, № 3, 652 (1968).
- ³ Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Атомная энергия, **24**, в. 3, 189 (1966).
- ⁴ F. Weibke, O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1943.
- ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Статистическая физика, Изд. 2-е, М., 1964.
- ⁶ R. J. Weiss, K. J. Tauer, Phys. Rev., **102**, № 6, 1490 (1956).
- ⁷ А. Г. Лесник, Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов, М., 1962, стр. 52.
- ⁸ В. В. Goodman, J. Hillaret et al., C. R., **250**, № 3—4, 542 (1960).
- ⁹ Ю. Н. Сокурский, Я. М. Стерлин, В. А. Федорченко, Уран и его сплавы, М., 1971.
- ¹⁰ А. Н. Холден, Физическое металловедение урана, М., 1962.
- ¹¹ B. S. Chandrasekar, J. K. Hulm, J. Phys. Chem. Solid., **7**, 259 (1958).
- ¹² Т. Титц, Дж. Уилсон, Тугоплавкие металлы и сплавы, М., 1969, стр. 143.
- ¹³ Г. В. Самсонов, В. Г. Гребенкина, В. С. Клименко, Порошковая металлургия, № 8, 61 (1971).
- ¹⁴ M. Farkas, E. Eldridge, J. Nucl. Mat., **27**, № 1, 94 (1968).
- ¹⁵ О. С. Иванов, А. Т. Семенченко, Н. И. Козлова, Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием, М., 1961, стр. 68.