

Дейнега Р.О., Михайлюк В.В., Петрик І.Я.

(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)

АНАЛІЗ ТВЕРДОФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ МЕТОДОМ СТАТИЧНОГО МОМЕНТУ

E-mail: iyap@ukr.net

Дослідження термодинамічних властивостей, рівноважних фазових діаграм і фазових переходів мають велике значення для нових матеріалів, розробок технологічних сплавів і нанорозмірних матеріалів. На даний час існує ряд теоретичних підходів для вивчення термодинамічних властивостей і фазових переходів металів і сплавів, які широко вивчені за допомогою квазігармонічних наближень: моделювання методами молекулярної динаміки, метод самоузгодженої теорії фононів та ін. Нами розроблено метод статичного моменту, який дає змогу отримати аналітичні рівняння на основі формул моментів квантово-статистичній механіці, з врахуванням впливу ангармонізму теплових коливань ґратки. В даній роботі описано вільну енергію Гельмгольца Ψ отриману методом статичного моменту, а також здійснено аналіз фазового перетворення перехідних металів IV-B групи періодичної системи елементів на прикладі Ti.

Запишемо вільну енергію Гельмгольца для системи з N атомів у вигляді:

$$\Psi = U_0 + \Psi_0 + \Psi_1,$$

де, U_0 – потенційна енергія системи;

Ψ_0 – вплив на вільну енергію гармонічних коливань;

Ψ_1 – вплив ангармонізму на вільну енергію.

У межах методу статичного моменту вільна енергія системи задається рівнянням:

$$\Psi = U_0 + 3N\theta \left[X + \ln(1 - e^{-2X}) \right] + 3N \left\{ \frac{\theta^2}{k^2} \left[\gamma_2 X^2 \coth^2 X - \frac{2}{3} \gamma_1 \left(1 + \frac{X \coth X}{2} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{2\theta^3}{k^4} \left[\frac{4}{3} \gamma_2^2 X^2 \coth X \left(1 + \frac{X \coth X}{2} \right) - 2\gamma_1 (\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(1 + \frac{X \coth X}{2} \right) (1 + X \coth X) \right] \right\},$$

де $X = \hbar\omega/2\theta$ і $\theta = k_B T$. k і γ_i – константи з врахуванням впливу ангармонізму теплових коливань ґратки другого і четвертого порядку відповідно.

Нами розглянуто структурні фазові перетворення перехідних металів Ti, Zr та Hf, які здійснюють ГЦУ $\rightarrow$ ОЦК перехід при температурах 1155, 1135 і 2015 К відповідно. На рис. 1 видно, що енергії Гельмгольца для фаз ГЦУ та ГЦК майже ідентичні в області температур нижче 500 К, із зростанням температури стабілізується ГЦУ-фаза, а також енергія

Гельмгольца в ОЦК-фазі дуже швидко зменшується при збільшенні температури. Таке зменшення енергії Гельмгольца виникає внаслідок ангармонізму теплових вібрацій ґратки.

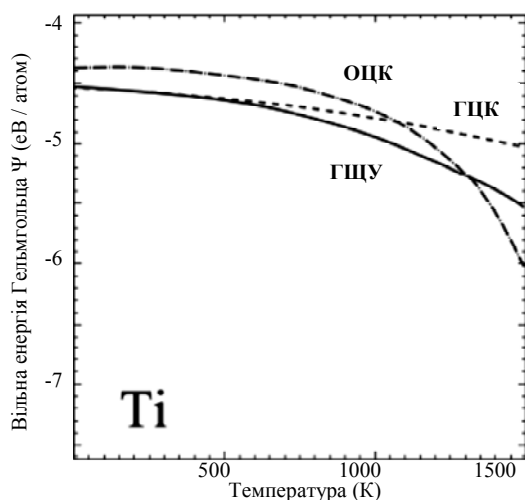


Рис. 1. Температурна залежність вільних енергій Гельмгольца Ψ (eV/атом) кристалів Ti з структурами ОЦК (штрих з крапкою), ГЦК (штрихова) та ГЦУ (суцільна лінії)

ОЦК-кристалічні структури елементів IV-B групи механічно нестійкі. Як ми бачили вище, ОЦК-структура стабілізується за рахунок ефектів ангармонізму температурних коливань ґратки при високій температурі. Прикладом цього є експериментальні дані, що ці три метали стають більш жорсткими в межах ОЦК фази з підвищенням температури.

Слід зазначити, що метод статичних моментів можна застосовувати для розрахунків вільної енергії Гельмгольца Ψ однокомпонентних металів, також її можна узагальнити на випадок сплавів, обчислювати теплове розширення ґратки, специфічні теплоти, модулі пружності на розтяг та зсув і т.д. з врахуванням ефектів ангармонізму теплових коливань ґратки.

Загалом, стійкість високотемпературної ОЦК-фази металів IV-B групи можна пояснити характеристичною нелінійною залежністю (зменшенням) параметрів ангармонічності γ_i від збільшення зміщень атомів в ґратці. Тут слід зазначити, що ефекти ангармонізму теплових коливань ґратки більш виражені для ґраток, які мають менші координатні числа. Фазовий перехід ГЦП до ОЦК відбувається за рахунок аномалій фононів вздовж напрямку $[\xi\xi0]$. Таким чином, при нульовій температурі і нульовому тиску модулі пружності зсуву стають негативними, а ОЦК-кристалічні структури елементів IV-B