

УДК: 539.292:669.25 + 621.785.616 + 669.25

ТЕРМОДИНАМИКА $\beta \rightarrow \alpha$ ПЕРЕХОДА В КОБАЛЬТЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ ДЕБАЯ

Д.А. Мирзаев, Д.А. Беляев

e-mail: mirzayev@physmat.susu.ac.ru, bad13@rambler.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 23 августа 2003 г.

Введение

Известно, что [1] при охлаждении кобальта в районе 420 °С происходит превращение высокотемпературной β -фазы с гранецентрированной решеткой в гексагональную плотноупакованную (α -Co). Это превращение обладает гистерезисом в ~30 °С (точное значение разности температур начала прямого и обратного превращения зависит от ряда факторов: размер зерна, наличие примесей, механических напряжений в образце и т. д.). Превращение заключается в преобразовании кристаллических решеток, которое осуществляется в результате коллективного движения атомов и может быть представлено сдвигами по каждой второй из параллельных атомных плоскостей семейства $\{111\}$ на вектор типа $a/6 \langle 11\bar{2} \rangle$. Превращение сопровождается образованием рельефа на полированной поверхности; температура начала превращения не зависит от скорости охлаждения, а само превращение в изотермических условиях не завершается полностью. По наличию всех этих признаков можно заключить, что $\beta \rightarrow \alpha$ преобразование в кобальте является мартенситным. Превращение $\beta \rightarrow \alpha$ обычно растягивается на довольно широкий интервал температур. Для анализа закономерностей превращения важно знать температурную зависимость движущей энергии превращения, в качестве которых выступает разность химических свободных энергий двух фаз:

$$\Delta F^{\beta-\alpha} = F^{\beta} - F^{\alpha}. \quad (1)$$

Термин «химический» предполагает, что в выражении (1) не учитываются рассеяния энергии на формирование упругих полей и межфазных поверхностей. Структуры ГЦК и ГПУ очень похожи по расположению атомов. Их можно представить в виде плотноупакованных атомных слоев, уложенных друг на друга также плотнейшим образом. Однако структуры отличаются порядком укладки слоев: ABC ABC ABC ... для ГЦК решетки и AB AB AB ... для ГПУ. Различие в укладке наблюдается не у ближних слоев, а у следующих за ближайшими. Поэтому разность свободных энергий этих структур не велика. Надежные калориметрические измерения разности энтальпий (энергий) сделаны в работе [1]:

$$\Delta H^{\beta-\alpha} = 472,8 \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

Поскольку разность термодинамических потенциалов фаз:

$$\Delta G^{\beta-\alpha} = \Delta H^{\beta-\alpha} - T \cdot \Delta S^{\beta-\alpha} \quad (3)$$

обращается в ноль при температуре равновесия фаз $T_0^{\beta/\alpha} = 694,6 \text{ К}$ [1], то при этой температуре:

$$\Delta H^{\beta-\alpha} = T_0^{\beta/\alpha} \cdot \Delta S^{\beta-\alpha}. \quad (3)$$

Выразим разность энтропий двух фаз из равенства (4) и подставим в (3):

$$\Delta G^{\beta-\alpha} = \Delta H^{\beta-\alpha} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0^{\beta/\alpha}}\right) = \frac{\Delta H^{\beta-\alpha}}{T_0^{\beta/\alpha}} (T_0^{\beta/\alpha} - T) = \Delta S^{\beta-\alpha} (T_0^{\beta/\alpha} - T). \quad (4)$$

Обычно разность энтальпий слабо изменяется при небольших вариациях температуры, поэтому формула (5) определяет линейную зависимость изменения разности свободных энергий от температуры.

Л. Кауфман с сотрудниками [2] при расчетах диаграмм фазового равновесия сплавов кобальта принимал:

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = 460,2 - 0,628 \cdot T, \text{ Дж/моль} \quad (6)$$

что весьма близко к значениям, получающимся из выражения (5).

Однако формулы (1)–(6) можно использовать только в случаях небольших отклонений температуры от точки равновесия. В противном случае следует учитывать зависимость $\Delta H^{\beta-\alpha}$ от температуры.

Цель нашего исследования заключается в расчете разности свободных энергий двух структурных форм кобальта в широкой области температур. Расчет в значительной степени основан на теории Дебая теплоемкости твердых тел.

Из классической термодинамики известна связь теплоемкостей при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v :

$$C_p = (1 + 3\alpha\gamma \cdot T) C_v, \quad (7)$$

где α — коэффициент линейного расширения; γ — постоянная Грюнайзена. Для кобальта, по усредненным данным ряда работ, коэффициент линейного расширения кобальта $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, среднее значение постоянной Грюнайзена по данным [3] $\gamma = 1,8733$.

Полную теплоемкость моля кристалла можно записать [3] в виде:

$$C_p = C_p^{\text{кол}} + C_p^{\text{эл}} + C_p^{\text{магн}},$$

где $C_p^{\text{кол}}$ — теплоемкость, обусловленная колебаниями решетки, $C_p^{\text{эл}}$ — теплоемкость электронного газа, $C_p^{\text{магн}}$ — магнитная теплоемкость, ибо кобальт ферромагнитный металл. Если теплоемкости известны, то энергия и энтропия данной фазы может быть просто вычислена:

$$E(T) = E(0) + \int_0^T C_p^{\text{кол}} dT + \int_0^T C_p^{\text{эл}} dT + \int_0^T C_p^{\text{магн}} dT,$$

где $E(0)$ — энергия нулевых колебаний.

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p^{\text{кол}}}{T} dT + \int_0^T \frac{C_p^{\text{эл}}}{T} dT + \int_0^T \frac{C_p^{\text{магн}}}{T} dT.$$

Соответственно полную энергию и энтропию фазы можно представить в виде суммы нескольких слагаемых:

$$E = E(0) + W + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{магн}}, \quad (8)$$

$$S = S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}} + S_{\text{магн}}.$$

В формуле (8) дополнительно учтена потенциальная энергия взаимодействия W атомов в кобальте, которую мы далее будем считать независимой от температуры.

Запишем общее выражение для термодинамического потенциала (свободной энергии):

$$G \approx F = U - TS = E(0) + W + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{магн}} - TS_{\text{кол}} - TS_{\text{эл}} - TS_{\text{магн}}.$$

Для нас интерес представляет не абсолютное значение свободной энергии G , а разность свободных энергий ГЦК фазы кобальта и ГПУ фаз кобальта:

$$G^\beta - G^\alpha = \left({}^\beta E(0) + {}^\beta W - {}^\alpha E(0) - {}^\alpha W \right) + \left({}^\beta E_{\text{кол}} - {}^\alpha E_{\text{кол}} \right) - T \left({}^\beta S_{\text{кол}} - {}^\alpha S_{\text{кол}} \right) + \\ + \left({}^\beta E_{\text{эл}} - {}^\alpha E_{\text{эл}} \right) - T \left({}^\beta S_{\text{эл}} - {}^\alpha S_{\text{эл}} \right) + \left({}^\beta E_{\text{магн}} - {}^\alpha E_{\text{магн}} \right) - T \left({}^\beta S_{\text{магн}} - {}^\alpha S_{\text{магн}} \right). \quad (9)$$

Существуют экспериментальные данные, учет которых упрощает расчет. Во-первых, при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении не происходит изменения намагниченности. Например, Р. Вейсс [3] приводит данные о неизменной величине эффективного магнитного поля в кобальте при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе. Следовательно в уравнении (9) можно принять равным нулю слагаемое, отражающее разность магнитных свободных энергий.

Энергию электронного газа можно описать формулой [3]:

$$E_{\text{эл}} = 2N_0 \int_0^{E_F} E \left(\frac{dn}{dE} \right) dE + \frac{1}{2} \gamma_3 T^2 = E_{\text{эл}}(0) + \frac{1}{2} \gamma_3 T^2,$$

где γ_3 — коэффициент электронной теплоемкости: в выражении $C = \gamma_3 T$. Величина коэффициента зависит от плотности состояний:

$$\gamma_3 = \frac{2}{3} \pi^2 kRT \left(\frac{dn}{dE} \right)_{E=E_F}.$$

Р. Вейсс [3] приводит для обеих фаз кобальта значение $\gamma_3 = 12 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль · град). Косвенно об одинаковой электронной структуре α - и β -фаз кобальта свидетельствует и неизменность эффективного магнитного поля $H_{\text{эфф}}$. Поэтому выражение (9) можно еще упростить:

$$G^\beta - G^\alpha = \Delta H(0) + \left({}^\beta E_{\text{кол}} - {}^\alpha E_{\text{кол}} \right) - T \left({}^\beta S_{\text{кол}} - {}^\alpha S_{\text{кол}} \right),$$

где $\Delta H(0)$ включает в себя разности нулевых энергий колебаний, кинетических энергий электронов и потенциальных энергий связи атомов в решетках.

Энергию и энтропию колебаний кристаллической решетки рассчитаем в приближении теории Дебая. Эта теория относится к удельной теплоемкости при постоянном объеме, которая отличается от теплоемкости при постоянном давлении C_p на величину ΔC_p определенную из формулы (7):

$$C_p = C_v + \Delta C_p,$$

соответственно:

$$E_{\text{кол}} = \int_0^T C_p^{\text{кол}} dT = \int_0^T C_v^{\text{кол}} dT + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad S_{\text{кол}} = \int_0^T \frac{C_p^{\text{кол}}}{T} dT = \int_0^T \frac{C_v^{\text{кол}}}{T} dT + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

В работе [2] для оценки вклада разности теплоемкостей в свободную энергию

$$\Delta G_1 = \int_0^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

получена приближенная формула:

$$\Delta G_1 = 3\alpha\gamma \cdot \Lambda = 3\alpha\gamma \cdot \left(3R\Theta^2 \left(\frac{T^2}{2\Theta^2} \right) - 0,025 \ln \left(\frac{20T^2}{\Theta^2} + 1 \right) - T U \left[\frac{\Theta}{T} \right] \right),$$

которую мы также использовали в данной работе. Здесь Θ — температура Дебая для рассматриваемой фазы, $U[\Theta/T] = E_{\text{кол}}$ — энергия в приближении Дебая.

С учетом выражения (22) разность свободных энергий фаз теперь можно записать в виде:

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - TS_{\alpha}) - (U_{\beta} - TS_{\beta}) + 3\alpha\gamma \cdot (\Lambda_{\alpha} - \Lambda_{\beta}), \quad (10)$$

здесь индекс α соответствует α -фазе, индекс β — β -фазе; U_{α} — энергия α -фазы, U_{β} — энергия β -фазы по Дебаю, а если в первом приближении не учитывать поправку $(3\alpha\gamma \cdot \Lambda_{\alpha} - 3\alpha\gamma \cdot \Lambda_{\beta})$:

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - TS_{\alpha}) - (U_{\beta} - TS_{\beta}). \quad (11)$$

Аналогично найдем изменение энтальпии, при фазовом превращении [3]:

$$\Delta H^{\alpha-\beta}(T) = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - U_{\beta}) - \left[3\alpha\gamma T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_{\alpha}}{T} \right) \right) - 3\alpha\gamma T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_{\beta}}{T} \right) \right) \right], \quad (12)$$

или без учета поправки:

$$\Delta H^{\alpha-\beta}(T) = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - U_{\beta}). \quad (13)$$

По данным работы [1] температура равновесия α - и β -фазы равна 694,6 К. Принимая известное значение температуры Дебая α -фазы $\Theta_{\alpha} = 390$ К [3] и учитывая тепловой эффект $\beta \rightleftharpoons \alpha$ превращения $\Delta H^{\alpha-\beta} = 472,8$ Дж/моль [1], для этой температуры мы получили систему двух уравнений:

$$\Delta G^{\alpha-\beta} \Big|_{T=694,6} = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - TS_{\alpha}) - (U_{\beta} - TS_{\beta}) + 3\alpha\gamma \cdot (\Lambda_{\alpha} - \Lambda_{\beta}) = 0, \quad (14)$$

$$\Delta H^{\alpha-\beta} \Big|_{T=694,6} = \Delta H(0) + (U_{\alpha} - U_{\beta}) - 3\alpha\gamma T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_{\alpha}}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_{\beta}}{T} \right) \right) = 472,8 \text{ Дж/моль}. \quad (15)$$

Их решение позволяет найти температуру Дебая для β -фазы Θ_{β} и величину $\Delta H(0)$.

Схема расчетов заключается в том, что в точке равновесия α - и β -фазы разность свободных энергий $\Delta G^{\alpha-\beta}$ равна 0. Тогда выразив из уравнения (10) (или (11)) величину $\Delta H(0)$ и подставив в уравнение (12) (в (13) соответственно), можно методом последовательного приближения определить значение температуры Дебая β -фазы.

Используя теперь полученное значение температуры Дебая и возвращаясь к точному уравнению (10) (или (11)) можно определить константу $\Delta H(0)$ и далее рассчитать разность энергий α - и β -фаз $\Delta G^{\alpha-\beta}$ для любого интервала температур (см. рис. 1 и 2).

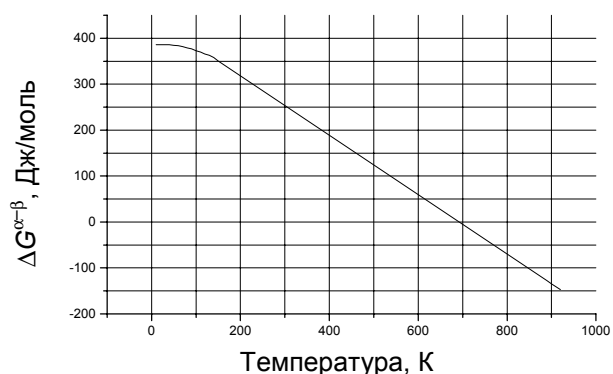


Рис. 1. График разности свободных энергий, полученный с помощью выражения (10)

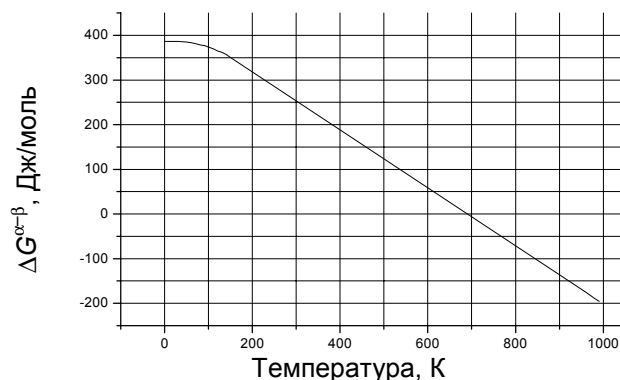


Рис. 2. График разности свободных энергий, полученный с помощью выражения (11)

Обсуждение результатов

Все расчеты проводились с применением математического пакета MathCad 2000 Professional. Табличные значения энергии Дебая и энтропии были взяты из источника [3].

При решении систем уравнений $\{(10) \text{ и } (12)\}$ и $\{(11) \text{ и } (13)\}$ температуры Дебая β -фазы Θ_β оказались равным 400,72 К и 400,88 К соответственно, а соответствующие им значения постоянной $\Delta H(0)$ 385,96 Дж/моль и 386,49 Дж/моль соответственно.

Температурная зависимость разности свободных энергий с учетом добавочного члена приведен на рис. 1. На рис. 2 приведен аналогичный график функции разности свободных энергий, при построении которого не учитывался добавочный член. Абсолютное величина различия между функциями не менее 0,1 %.

Линейное изменение $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ при понижении температуры сохраняется примерно до 240 К (-33°C), ниже наблюдаются отклонения от линейности и вблизи 0 К график оказывается параллельным оси температур, т. к. согласно III закону термодинамики $\Delta S(0) = -\left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right|_{T=0} = 0$.

Заключение

Проведенные расчеты дают основание считать, что приближение линейного изменения разности свободных энергий ГЦК и ГПУ фаз кобальта справедливо в интервале температур от 700 до 150 К. Ниже 150 К необходим точный учет температурной зависимости всех слагаемых для величины $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$.

Список литературы

1. Roy Adams, Carl Altsteter, Thermodynamics of the Cobalt Transformation // Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968. Vol. 242. P. 139—144.
2. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояний с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
3. Вейсс Р. Физика твердого тела. М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
4. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. и др. Закономерности образования мартенсита в кобальте при понижении температуры // Физика металлов и металловедение. (в печати).