

## Поверхностная сегрегация в распадающихся карбидных твердых растворах

С. В. Ремпель, А. И. Гусев<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2008 г.

Методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, лазерного масс-анализа изучена спонтанная сегрегация карбида ZrC из твердых растворов системы  $ZrC_{0.82}-NbC_{0.83}$ . На примере карбидного твердого раствора предложен метод учета энергии границ раздела в свободной энергии смешения, позволяющий определить область составов твердого раствора, в которой может наблюдаться поверхностная сегрегация.

PACS: 64.70.Kb, 64.80.Eb, 64.80.Gd, 81.40.Cd, 82.69.Lf

Выделение одного из компонентов твердофазной системы на поверхности в виде отдельной фазы наблюдается в многокомпонентных системах, являющихся разбавленными (по одному из компонентов) твердыми растворами. Поверхностная сегрегация встречается в различных системах, построенных по типу замещения: например, в металлических сплавах Fe–Sn, Au–Ni [1], Zr–Hf, Zr–Nb [2], в оксидных системах CaO–MgO [3], Ca–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ca–M–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (M = Sr, Nd, Cr) [4].

Выделение второй фазы из гомогенного твердого раствора возможно, если ее содержание превышает предел растворимости. В этом случае выделение может происходить в объеме или на поверхности. Согласно [2], поверхностная сегрегация наблюдается при заметной разнице поверхностного натяжения компонентов системы, причем выделяется компонент с меньшей поверхностной энергией. В свою очередь, поверхностная энергия компонента коррелирует с его теплотой сублимации (возгонки, испарения) и температурой плавления. С учетом этого более вероятно поверхностная сегрегация компонента с меньшей температурой плавления.

Первоначально движущей силой сегрегации считали уменьшение поверхностной энергии. Однако при объяснении зернограницной сегрегации как движущую силу рассматривали снижение деформационной решеточной энергии, связанной, в основном, с различием размеров взаимозамещаемых атомов твердого раствора. Если поверхностную и деформационную энергии рассматривать отдельно, то можно получить качественно разные предсказания сегрегации в одном и том же разбавленном твердом раство-

ре. Например, в идеальном твердом растворе системы A–B, где компонент A имеет меньшую поверхностную энергию, чем компонент B, из минимизации поверхностной свободной энергии следует, что на поверхности твердого раствора любого состава будет концентрироваться компонент A. Если учитывать только деформационную энергию, то на поверхности должен концентрироваться компонент, содержание которого в объеме твердого раствора меньше. Более вероятно одновременное действие поверхностной и деформационной энергии – в этом случае они усилят друг друга в твердых растворах, где концентрация  $c_B > c_A$ , и ослабят, если  $c_B < c_A$ .

В данной работе обсуждается наблюдавшаяся нами поверхностная сегрегация карбида циркония из твердого раствора  $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_{y'})_x$  с малым содержанием карбида циркония  $0.001 < (1-x) \leq 0.05$ , то есть из разбавленного твердого раствора ZrC в карбиде ниобия. Ранее поверхностную сегрегацию в карбидных твердых растворах не наблюдали и литературных данных по ней нет, но есть сведения по сегрегации циркония из разбавленного твердого раствора родственной системы Zr–Nb. Согласно экспериментальным [5–8] и теоретическим [9–11] данным, в твердом состоянии двойная система Zr–Nb характеризуется неограниченной взаимной растворимостью  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Nb при температуре выше 1261 К, а при  $T \leq 1261$  К возникает разрыв смешиваемости и появляется область распада. Ширина области распада велика: уже при 770 К ее границам соответствуют твердые растворы  $Zr_{1-x}Nb_x$ , содержащие 1 и 95 ат. % Nb. Исследование [2] твердых растворов системы Zr–Nb с низким (не более 1 ат. %) содержанием Zr показало, что после 20-часового нагрева в вакууме  $(3-4) \cdot 10^{-8}$  Па при температуре 1300–2100 К на

<sup>1)</sup>e-mail: gusev@ihim.uran.ru

поверхности твердого раствора наблюдается выделение (сегрегация) атомов циркония. Выделение атомов Zr на поверхности начинается при температуре около 900–1000 К, а при 1300 К концентрация циркония в поверхностном слое достигает 70–80 ат.%. На поверхности сплавов Zr–Nb с примесью 0.16 ат.% углерода в температурном интервале 1000–1300 К кроме циркония выделялся также углерод: его содержание на поверхности составляло 10–15 ат.%. Изучение  $\beta$ -твердого раствора системы Zr–Nb, содержащего 25 ат.% Nb, показало, что длительные выдержки при 600–800 К ведут к распаду с образованием фазы, обогащенной  $\alpha$ -Zr [12].

Твердые растворы  $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$  с  $0.001 < (1-x) \leq 0.05$  синтезировали твердофазным спеканием карбидов NbC и ZrC в вакууме 0.001 Па при температуре 2300 К или же вакуумным спеканием Nb, Zr и C при 2500 К. Синтезированные образцы дополнительно отжигали при понижении температуры от 1300 до 300 К со скоростью охлаждения  $4 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Фазовый состав и параметры решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводили методом Брегга–Брентано в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ . Для определения степени гомогенности синтезированных твердых растворов и изучения их распада рентгенограммы снимали на автодифрактометре Siemens D-500 в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $158^\circ$  в режиме пошагового сканирования с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и экспозицией 12 с в каждой точке. Поверхность образцов исследовали на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе JEOL-SuperProbe 733, который позволяет одновременно работать в режиме электронного сканирующего микроскопа, давая изображение поверхности в обратно-отраженных электронах, и в режиме рентгеновского микроанализатора-спектрометра, обеспечивая контроль за составом выделившихся кристаллических зерен в характеристическом рентгеновском излучении. Полуколичественный элементный анализ образцов твердых растворов проводили с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2.

Все синтезированные твердые растворы с малым содержанием ZrC однофазны и имеют кубическую структуру типа B1; период решетки  $a_{B1}$  при увеличении содержания ZrC от  $(1-x) = 0.01$  до 0.05 растет от 0.4468 до 0.4477 нм в пределах ошибки измерений, равной  $\pm 0.00002$  нм. После отжига поверхность образцов приобрела темно-серебристый оттенок, тогда как до отжига она была темной. На рис.1 как

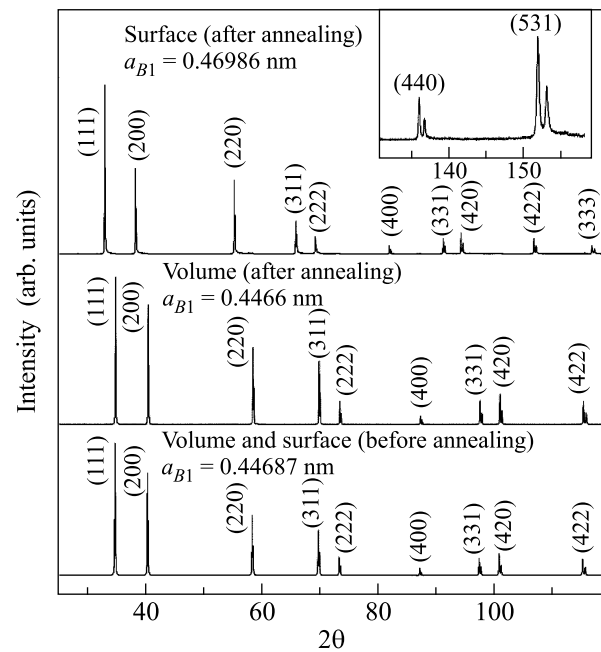


Рис.1. Рентгенограммы, снятые с внутренней части и с поверхности синтезированного образца твердого раствора  $(ZrC)_{0.02}(NbC)_{0.98}$  и того же образца после отжига: в объеме отожженного образца присутствует только твердый раствор со структурой типа B1 и с периодом решетки  $a_{B1} = 0.4466$  нм, несколько меньшим, чем период  $a_{B1} = 0.44687$  нм синтезированного образца; на поверхности отожженного образца наблюдается кубическая фаза с периодом решетки  $a_{B1} = 0.46986$  нм, соответствующим карбиду циркония. Наличие почти постоянной интенсивности, превышающей фон, в узком интервале углов справа от линий карбида циркония (вставка) означает, что на поверхности присутствуют также следы (менее 1 мол.%) твердых растворов  $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$  с малым содержанием NbC ( $0.004 < x < 0.120$ )

пример показаны рентгенограммы твердого раствора  $(ZrC)_{0.02}(NbC)_{0.98}$ , снятые с поверхности и объема синтезированного образца и того же образца после отжига. Рентгеновская дифракция (рис.1) поверхности показала, что после отжига появляются очень интенсивные линии новой фазы со структурой B1, имеющей период  $a_{B1} = 0.46986$  нм, близкий к периоду решетки карбида  $ZrC_{0.98}$ , равному 0.4699 нм [13]. Кроме того, на поверхности отожженных образцов присутствуют следы (менее 1 мол.%) твердых растворов  $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$  с большим содержанием ZrC и малым содержанием карбида ниобия. Это следует из наличия почти постоянной интенсивности, превышающей фон, в небольшом интервале углов справа от линий карбида циркония (рис.1, вставка). Период решетки этих твердых растворов меняется от 0.4698 до 0.4670 нм, что соответствует содержанию

карбида ниобия,  $x$ , от 0.004 до 0.120. Синтезированный твердый раствор  $(\text{ZrC})_{0.02}(\text{NbC})_{0.98}$  как в объеме, так и на поверхности имел один и тот же период решетки  $a_{B1} = 0.4469$  нм. После отжига период твердого раствора в объеме стал немного меньше ( $a_{B1} = 0.4466$  нм), так как большая часть карбида  $\text{ZrC}$  ушла из объема на поверхность образца.

Электронная микроскопия отожженных образцов  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  с  $(1-x) \leq 0.05$  обнаружила на их поверхности хорошо ограниченные зерна второй фазы. Размер зерен составляет 3–10 мкм (отдельные зерна до 20 мкм), размер зерен основной фазы около 1 мкм. Трех- и шестигранная форма выделившихся частиц (рис.2) характерна для сечения  $[111]$  кубических кристаллов.

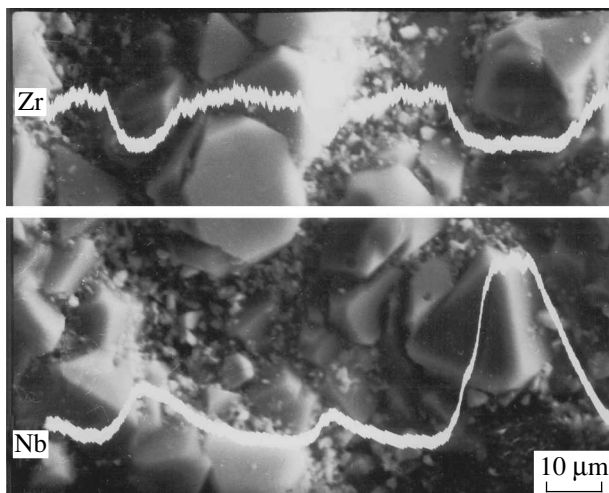


Рис.2. Распределения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения Zr и Nb при сканировании поверхности отожженного твердого раствора  $(\text{ZrC})_{0.02}(\text{NbC})_{0.98}$  вдоль горизонтальной линии. Максимумы рентгеновского излучения Zr соответствуют зернам выделившегося карбида циркония  $\text{ZrC}$ , максимумы излучения Nb – матричному твердому раствору с содержанием 98 мол.% карбида NbC

Сканирование по поверхности с регистрацией характеристического излучения показало, что матрица образца содержит Nb, а выделившиеся зерна новой фазы содержат Zr при практическом отсутствии ниобия (рис.2). Полуколичественный элементный анализ с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2 подтвердил, что матрица содержит ниобий и углерод, тогда как масс-анализ вещества, испаренного с крупных зерен выделившейся фазы, показал, что его основными компонентами являются цирконий и углерод.

Выделение на поверхности образцов второй фазы – зерен  $\text{ZrC}$  – может быть следствием распада

или же первоначальной неомогенности твердых растворов. Дифракционное измерение показало, что степень гомогенности исходных твердых растворов составляет  $\sim 0.994\text{--}0.997$ , то есть близка к единице. Поэтому появление второй фазы после отжига могло быть следствием только распада твердых растворов, а не их неоднородности по составу.

Необходимое условие сегрегации – наличие области твердофазного распада, так как поверхностная сегрегация одного из компонентов твердого раствора возможна, если его содержание больше предела растворимости [4].

Выполненный ранее [14] расчет фазовой диаграммы системы  $\text{ZrC}_y\text{--NbC}_y$  показал, что при  $T > 1200$  К карбиды циркония  $\text{ZrC}_y$  и ниобия  $\text{NbC}_y$  с любым содержанием углерода в пределах областей гомогенности кубических фаз образуют непрерывный ряд твердых растворов, однако при меньшей температуре в этой системе существует область распада в твердом состоянии. Максимальная температура распада  $T_{\text{decomp}}^{\text{max}}$  твердых растворов увеличивается от  $T_{\text{decomp}}^{\text{max}} = 843$  К для сечения  $\text{ZrC}_{1.0}\text{--NbC}_{1.0}$  до 1210 К для сечения  $\text{ZrC}_{0.60}\text{--NbC}_{0.70}$ . Область распада асимметрична, и ее вершина смещена в сторону карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ . Это значит, что при температуре  $T < T_{\text{decomp}}$  растворимость  $\text{ZrC}_y$  в карбиде ниобия в несколько раз меньше, чем растворимость  $\text{NbC}_y$  в  $\text{ZrC}_y$ . Таким образом, для изученных карбидных твердых растворов выполняется необходимое условие сегрегации – наличие области распада. Достаточные условия поверхностной сегрегации связаны с энергией сегрегации.

Согласно [15], в карбидных твердых растворах реализуется флуктуационный механизм распада. В этом случае рост зерен новой фазы в поверхностном слое облегчен благодаря положительной роли энергии границ раздела [16], поэтому сегрегация одной из фаз на поверхности становится возможной даже при относительно низкой температуре.

В моделях [1, 3, 17] равновесного состояния поверхности сильно разбавленных твердых растворов, основанных на регулярном приближении, предполагается, что в твердом теле в условиях равновесия сосуществуют объемная и поверхностная фазы. Иначе говоря, предполагается, что сегрегация на поверхности уже существует и поэтому модель равновесного состояния только описывает факт сегрегации, но не предсказывает ее.

Согласно [1, 3], энергия сегрегации равна  $\Delta H_{\text{seg}} = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_{\text{bin}} + \Delta H_{\text{def}}$  и включает в себя энергию границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$ , энергию парных межатомных взаимодействий  $\Delta H_{\text{bin}}$  и деформационную энергию

$\Delta H_{\text{def}}$ . Все вклады и энергия сегрегации как их суперпозиция не зависят от состава твердого раствора и температуры, что не соответствует реальности. Включение в энергию сегрегации вкладов  $\Delta H_{\text{bin}}$  и  $\Delta H_{\text{def}}$  является попыткой учесть возможность твердофазного распада, то есть необходимое условие сегрегации. В работе [14] для расчета области распада была использована модель субрегулярных растворов [13]. В этой модели вклады, имеющие такой же физический смысл как  $\Delta H_{\text{bin}}$  и  $\Delta H_{\text{def}}$ , а именно, параметр электронного взаимодействия и параметр упругих искажений решетки, уже являются составляющими энергии взаимообмена и свободной энергии системы. Более того, эти вклады являются функциями состава и температуры. Поэтому для описания сегрегации в субрегулярном приближении единственным вкладом, который нужно дополнительно учесть, является энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$ . В [1, 3] энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}} = (\gamma_A - \gamma_B)S_B N_A$ , где  $\gamma_{A,B}$  – удельные (на единицу площади) энергии границ раздела растворенного вещества А и растворителя В;  $S_B$  – площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу растворителя В;  $N_A$  – число Авогадро. Это очень грубое приближение, так как величина  $\Delta H_{\text{int}}$  оказывается не зависящей от состава твердого раствора. Рассмотрим, как можно учесть эту зависимость.

Распад твердого раствора приводит к появлению границ раздела, что вносит дополнительный положительный вклад в свободную энергию системы. Сегрегация какой-либо фазы на поверхности уменьшает площадь границ раздела и сопровождается понижением свободной энергии, то есть переходом системы в более устойчивое состояние. Представим энергию границ раздела как

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = |(\gamma_A - \gamma_B)|(2x - 1)S(x), \quad (1)$$

и для однозначности рассуждений примем, что  $\gamma_B > \gamma_A$ . В выражении (1)  $x \equiv x_B$  – относительное (в молярных долях) содержание второго компонента, то есть компонента В с большей удельной поверхностной энергией;  $S(x)$  – площадь поверхности раздела двух фаз, приходящаяся на один моль твердого раствора. Сегрегировать на поверхности может только компонент с меньшей удельной поверхностной энергией, с одной стороны, и только примесный компонент, то есть компонент с меньшим содержанием в твердом растворе, с другой стороны. Для учета этих физических ограничений вводится нормирующий множитель  $(2x - 1)$ , который определяет знак энергии границ раздела как вклада в свободную энергию системы.

Пусть период решетки кубического твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  аддитивно меняется в зависимости от состава, то есть  $a(x) = a_A(1 + kx)$ , где  $k = (a_B - a_A)/a_A$ . В этом случае твердый раствор с объемной концентрацией  $c = [(1 + kx)^3 - 1]/[(1 + k)^3 - 1]$  компонента В имеет молярный объем  $V(c) = N_A a_A^3 (1 + kx)^3/4$ . Если частицы двух фаз заполняют пространство без свободных объемов между ними, то кристалл можно представить как совокупность частиц в форме многогранников Вороного, то есть искаженной ячейки Вигнера–Зейтца. При объеме одной частицы, равном  $\nu$ , общее число частиц, приходящееся на молярный объем  $V(c)$ , равно  $N = V(c)/\nu$ . Для частицы, имеющей  $z$  граней с площадью  $s$  каждой грани, площадь поверхности границ раздела равна  $S = zc(1 - c)V(c)s/\nu$ . В обсуждаемых карбидных твердых растворах с замещением атомов металла в ГЦК подрешетке ячейка Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдром [15] с числом граней  $z = 12$ , причем центры ячеек совпадают с узлами кристаллической решетки. Если характерный размер частицы (расстояние между центрами соседних частиц) в форме ромбододекаэдра равен  $D$ , то  $s = (\sqrt{2}/4)D^2$ ,  $\nu = (\sqrt{2}/2)D^3$  и  $s/\nu = 1/2D$ . С учетом этого получим площадь поверхности границ раздела в распадающемся твердом растворе  $A_{1-x}B_x$  как функцию от состава  $x$ :

$$S(x) = \frac{3}{2}N_A a_A^3 \frac{(1 + kx)^3}{D} \times \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 - kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (2)$$

Если средний размер частиц не зависит от состава, то энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$  равна

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = \frac{3}{2}N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|(2x - 1) \times \frac{(1 + kx)^3}{D} \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (3)$$

Учесть зависимость размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора можно следующим образом. Минимальный размер выделяющейся частицы примесного компонента  $D_{\text{min В}} = (\sqrt{2}/2)a$ , поэтому  $D_{\text{min В}}(x = 0) = (\sqrt{2}/2)a_B$  и  $D_{\text{min А}}(x = 1) = (\sqrt{2}/2)a_A$ . В области  $0.5 \leq x \leq 1$  при уменьшении  $x$  от 1 до некоторой граничной величины  $x_b$  (или при увеличении содержания примесного компонента А от 0 до  $(1 - x) \leq (1 - x_b)$ ) размер выделяющихся частиц  $D_A$  растет до некоторой предельной величины, а при дальнейшем уменьшении  $x$  от  $x_b$  до 0.5 размер не меняется. Тогда изменение размера выделяющихся частиц в зависимости от состава в интервале

$0 \leq (1-x) \leq 0.5$  (или, что то же самое,  $0.5 \leq x \leq 1.0$ ) в первом приближении можно представить как

$$D_A(x) = D_{\min A} \{ [1 + m(1-x)][1 - f_H(x - x_b)] + [1 + m(1-x_b)]f_H(x - x_b) \}, \quad (4)$$

где  $x_b = \text{const}$  – граничное содержание второго компонента, которому соответствует предельный размер частиц выделяющейся фазы;  $f_H(x - x_b) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \leq x_b \\ 0, & \text{если } x > x_b \end{cases}$  – функция Хевисайда. Аналогично для интервала  $0 \leq x \leq 0.5$ , в котором компонент В является примесным, можно получить симметричное выражение для размера  $D_B$  частиц фазы В:

$$D_B(x) = D_{\min B} \{ (1 + mx)[1 - f_H(1 - x - x_b)] + [1 + m(1 - x_b)]f_H(1 - x - x_b) \}. \quad (5)$$

Поскольку в области  $x < 0.5$  примесным является компонент В, а при  $x > 0.5$  – компонент А, то общее выражение для  $D(x)$  имеет вид

$$D(x) = D_A(x)[1 - f_H(x - 0.5)] + D_B(x)f_H(x - 0.5) \equiv D_{\min(A,B)}f_D(x), \quad (6)$$

где  $D_A(x)$  и  $D_B(x)$  определяются выражениями (4) и (5),  $f_H(x - 0.5) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \leq 0.5 \\ 0, & \text{если } x > 0.5 \end{cases}$ . Легко видеть,

что при использовании зависимостей (4)–(6) выполняются все условия нормировки: при  $x \rightarrow 0$  выделяются частицы фазы В размером  $D_B(x \rightarrow 0) \rightarrow D_{\min B}$  и при  $x \rightarrow 1$  выделяются частицы фазы А размером  $D_A(x \rightarrow 1) \rightarrow D_{\min A}$ . С учетом зависимости (6) энергия границ раздела двух фаз имеет вид

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = \frac{3}{2} N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B| (2x - 1) \times \frac{(1 + kx)^3}{D(x)} \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}, \quad (7)$$

где  $D(x)$  определяется формулой (6).

Для анализа зависимости энергии границ раздела от состава  $x$  твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  удобно представить  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  как безразмерную величину  $\Delta H_{\text{int}}^*(x)$ :

$$\Delta H_{\text{int}}^*(x) = \frac{2\Delta H_{\text{int}}(x)D_{\min}}{3N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|} = (2x - 1) \frac{(1 + kx)^3}{f_D(x)} \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (8)$$

В (8)  $f_D(x) \equiv 1$ , когда размер частиц  $D = D_{\min} = \text{const}$  и не зависит от  $x$ . Зависимость  $\Delta H_{\text{int}}^*(x)$  показана на рис.3. Если размер  $D$  выделяющихся

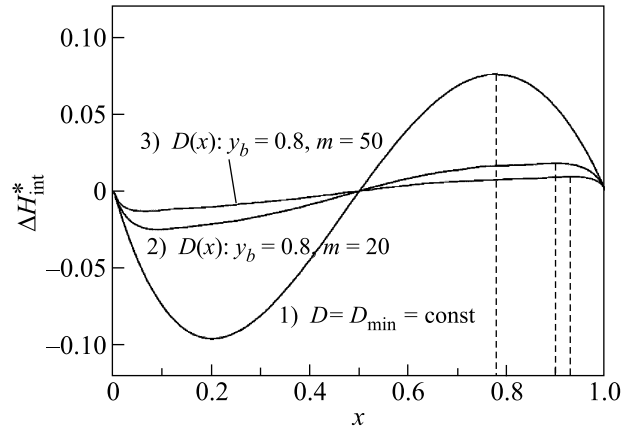


Рис.3. Модельная энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}^*(x) = 2\Delta H_{\text{int}}(x)D_{\min}/(3N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|)$  как функция состава  $x$  твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  (расчет выполнен для  $k = -0.078$ ): 1) размер частиц выделяющейся фазы не зависит от состава ( $D = D_{\min} = \text{const}$ ); 2) зависимость размера частиц от состава описывается функцией (6) с  $y_b = 0.8$  и  $m = 20$ ; 3) зависимость размера частиц от состава твердого раствора описывается функцией (6) с  $y_b = 0.8$  и  $m = 50$ . Сегрегация компонента А возможна только в области справа от штриховой линии, где уменьшение содержания компонента А в твердом растворе сопровождается понижением энергии границ раздела

частиц не зависит от состава твердого раствора, то  $\Delta H_{\text{int}}^*$  отрицательна при  $x < 0.5$  и положительна при  $x > 0.5$ . Наибольшее значение  $\Delta H_{\text{int}}^*$  достигается при  $x \approx 0.8$ . Поверхностная сегрегация выделяющейся примесной фазы приводит к уменьшению содержания соответствующего компонента в твердом растворе и термодинамически возможна, если такое изменение состава твердого раствора сопровождается понижением свободной энергии. Из рис.3 видно, что это условие выполняется только для области  $0.8 \leq x < 1.0$ . Это значит, что сегрегирующим компонентом может быть лишь компонент А, имеющий меньшую удельную поверхностную энергию. В реальных системах поверхностная сегрегация наблюдается в узкой области  $0.95 - 0.98 \leq x < 1.0$ . Учет зависимости размера частиц от состава твердого раствора заметно сужает область сегрегации (кривые 2 и 3 на рис. 3). Это подтверждает предположение о наличии зависимости  $D(x)$ . Рост размера  $D$  частиц выделяющейся фазы (увеличение  $m$ ) сопровождается уменьшением абсолютной величины  $\Delta H_{\text{int}}^*$  и сужением концентрационного интервала, где возможна поверхностная сегрегация.

С учетом энергии  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  (7) свободная энергия смешения твердого раствора  $A_{1-x}B_x$ , записанная в модели субрегулярных растворов [13], имеет вид

$$G_s(x) = x(1-x)B_s(x, T) + \Delta H_{\text{int}}(x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (9)$$

где  $B_s(x, T)$  – энергия взаимообмена твердого раствора.

На рис.4 показаны рассчитанные по формулам (7) и (9) для  $T = 600$  К концентрационные зависимости

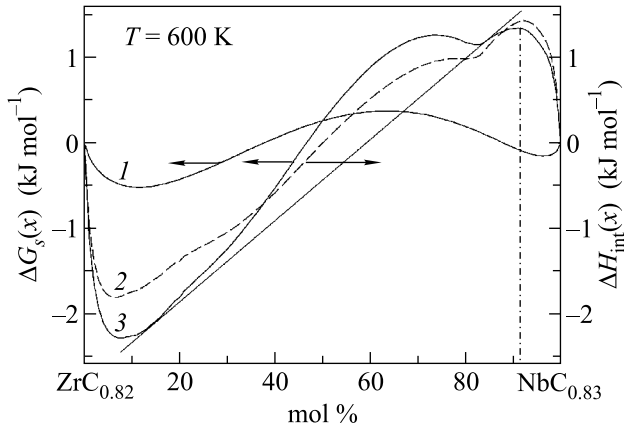


Рис.4. Изотермы свободной энергии смешения  $G_s(x)$  и энергии границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  твердых растворов системы  $\text{ZrC}_{0.82}\text{-NbC}_{0.83}$  при температуре  $T = 600$  К: 1 – энергия смешения  $G_s(x)$  без учета энергии границ раздела; 2 – энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ ; 3 – энергия смешения  $G_s(x)$  (9) с учетом  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ . Поверхностная сегрегация карбида  $\text{ZrC}_{0.82}$  возможна в области справа от штрих-пунктирной линии (при содержании карбида ниобия более 91.5 мол.%). В этой области уменьшение содержания  $\text{ZrC}_{0.82}$  в твердом растворе сопровождается понижением свободной энергии смешения. Касательная к свободной энергии смешения 3 определяет состав фаз, на которые, с учетом поверхностной сегрегации, распадается твердый раствор

энергии границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  и свободной энергии смешения  $G_s(x)$  распадающихся карбидных твердых растворов системы  $\text{ZrC}_{0.82}\text{-NbC}_{0.83}$ . Необходимая для расчета энергия взаимообмена  $B_s(x, T)$  твердых растворов  $(\text{ZrC}_{0.82})_{1-x}(\text{NbC}_{0.83})_x$  взята из [13], значения периодов решетки  $a$  и удельной поверхностной энергии  $\gamma$  карбидов  $\text{ZrC}_y$  и  $\text{NbC}_y$  взяты из [13] и [18]. Величина  $D(x)$  рассчитана при  $y_b = 0.8$  и  $m = 50$ . Для сравнения дана изотерма свободной энергии смешения, рассчитанной без учета энергии  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ . Как видно из рис.4, при учете  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  на кривой свободной энергии смешения помимо двух локальных минимумов, свидетельствующих о распаде твердого раствора на две фазы, появляется локальный максимум в области малого содержания карбида циркония. В случае поверхностной сегрегации карбида циркония его содержание в твердом растворе уменьшается, и свободная энергия  $G_s(x)$  понижает-

ся, то есть система переходит в более устойчивое состояние. Из расчета следует, что поверхностная сегрегация возможна, если относительное молярное содержание карбида  $\text{ZrC}_{0.82}$  составляет  $\leq 0.085$  (или содержание карбида ниобия  $x \geq 0.915$ ). Это достаточно близко к экспериментальным данным, согласно которым поверхностная сегрегация карбида циркония из твердого раствора наблюдалась при  $x \geq 0.95$ . Касательная к свободной энергии смешения 3 определяет состав фаз, на которые (с учетом поверхностной сегрегации) распадается твердый раствор.

Предложенный метод оценки энергии границ раздела и определения области составов твердого раствора, в которой возможна поверхностная сегрегация, применим к любым твердым растворам замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 06-03-32047).

1. P. Wynblatt and R. C. Ku, Surf. Sci. **65**, 511 (1977).
2. И. Бурибаев, Н. Талипов, Н. А. Нурманов, Изв. АН СССР. Серия физ. **55**, 2340 (1991).
3. R. C. McCune and P. Wynblatt, J. Amer. Ceram. Soc. **66**, 111 (1983).
4. K. R. Brown and D. A. Bonnel, Surf. Sci. **414**, 341 (1998).
5. A. G. Knapton, J. Less-Common Metals **2**, 113 (1960).
6. P. van Effenterre, Rapport CEA-R-4330. - Commissariat a l'Energie Atomique. Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, Saclay (France), 1972.
7. P. E. J. Flewitt, J. Appl. Crystallogr. **5**, 423 (1972).
8. P. E. J. Flewitt, Acta Metall. **22**, 47 (1974).
9. J. P. Abriata and J. C. Bolcich, Bull. Alloy Phase Diagrams **3**, 34 (1982).
10. A. F. Guilermet, Z. Metallkunde **82**, 478 (1991).
11. K. S. Hari Kumar, P. Wollants, and L. Delaey, J. Alloy Comp. **206**, 121 (1994).
12. Ю. Ф. Бычков, М. Т. Зуев, В кн.: *Металлургия и металловедение чистых металлов*, под ред. В. С. Емельянова, А. И. Евстюхина, М.: Атомиздат, 1967, вып. 6, с. 82.
13. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург, УрО РАН, 2001.
14. С. В. Ремпель, А. И. Гусев, ЖФХ **75**, 1553 (2001).
15. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin-Heidelberg-New-York-London, Springer, 2001.
16. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, УФН **151**, 67 (1987).
17. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley & Sons, New York, 1966, p. 158.
18. R. Warren, J. Mater. Sci. **15**, 2489 (1980).