

Правила отклонения механических свойств твердых растворов от аддитивности

Еремин Н.Н., Урусов В.С.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

neremin@geol.msu.ru urusov@geol.msu.ru

В работе рассматриваются теоретические аспекты положительных и отрицательных отклонений от аддитивности различных механических свойств твердых растворов минералов. С одной стороны, неоднократно различными методами (в том числе и авторами настоящей работы теоретически [1-2]) фиксировались систематические отрицательные отклонения от аддитивности упругих свойств твердых растворов минералов, в частности модуля всестороннего сжатия K . С другой стороны, это входит в некоторое противоречие с наблюдаемыми экспериментально (но не подтвержденными до сих пор теоретическими расчетами) фактами возрастания твердости кристаллов твердых растворов (в частности, щелочных галогенидов) относительно чистых компонентов [3, 4, 5]. Этот эффект был обнаружен еще в 1908 г. [3] и получил название «правила Курнакова – Жемчужного».

Феноменологическая теория твердых растворов замещения была разработана в прошлом веке для ряда структурных типов кристаллов, причем наиболее полно – для структурного типа NaCl. Эта теория учитывает релаксацию структуры при образовании твердого раствора и опирается на экспериментальные данные о физических свойствах кристаллов [6-7]. Согласно этой теории в [8] было найдено следующее эмпирическое выражение для отклонения модуля всестороннего сжатия $K = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ от аддитивности:

$$\Delta K(x) = K(x) - (x_1 K_1 + x_2 K_2) = x_1 x_2 (K_1 - K_2) f / (1 + f x_1), \quad (1)$$

где $f = (V_1 K_2 / V_2 K_1) - 1$. Это уравнение предсказывает отрицательное отклонение модуля сжатия $\Delta K(x)$ от правила аддитивности. Действительно, если $K_1 > K_2$ ($K_1 - K_2 > 0$), то, как правило, $V_1 < V_2$. Следовательно, $(V_1 K_2 / V_2 K_1) < 1$, $f < 0$ и числитель в (1) имеет отрицательный знак. Так, оцененное по формуле (1) отклонение модуля сжатия ΔK для системы $Mg_x Ca_{1-x} O$ составляет -9 ГПа, т.е. около 6% от среднего значения K при $x=0.5$ (таблица 1). Заметим, что этот состав не может быть получен экспериментально из-за ограниченной взаимной растворимости в системе MgO-CaO, т.е. опытная проверка этого предсказания неосуществима.

Несколько позже, а затем и параллельно с феноменологической структурно-термодинамической теорией, стали развиваться методы атомистических расчетов энергетики твердых растворов замещения. Они основаны на оптимизации полуэмпирических параметров межатомных взаимодействий и задании пробной структуры. Результатом расчета методом атомистического структурного моделирования является кристаллическая структура заданного химического состава, отвечающая энергетическому минимуму. В рамках современных компьютерных программ это решение обеспечивается хорошо разработанными математическими алгоритмами, основанными на разновидностях метода Ньютона-Рафсона [9]. Так как метод Ньютона-Рафсона основан на вычислении матриц производных различного порядка минимизируемой функции, то итоговое расположение атомов в межатомном пространстве и конечные значения параметров элементарной ячейки, позволяют вычислить в точке энергетического минимума и широкий диапазон физических свойств кристалла, являющихся производными различного порядка его энергии взаимодействия по структурным параметрам. К таковым, безусловно, можно отнести упругие свойства кристалла. В таблице 1 собраны данные о рассчитанных авторами отклонениях модулей сжатия от аддитивности в средних составах некоторых бинарных систем. Как легко

видеть отклонение ΔK тем больше, чем больше параметры ячейки и межатомные расстояния чистых компонентов отличаются друг от друга. Это связано с тем, что в процессе релаксации структуры твердого раствора смещения атомов из регулярных позиций и нарушение строгой трехмерной периодичности решетки становятся тем больше, чем больше различаются размеры замещающих друг друга атомов ΔR . Укорочение длин связи вокруг крупных атомов и увеличение их энергии и возрастание длин связей вокруг мелких атомов и уменьшение их энергии не компенсируют полностью друг друга, поскольку вторые обычно более сильные и их удлинение приводит к относительно большим потерям полной энергии кристаллической структуры и росту ее сжимаемости.

Таблица 1. Отрицательные отклонения модуля всестороннего сжатия K от аддитивности для различных твердых растворов среднего состава по эмпирическому уравнению (1) и данным атомистических расчетов [1].

Твердый раствор	$\Delta R, \text{Å}$	$\Delta K, \text{ГПа}$	$\Delta K, \text{ГПа ур. (1)}$
$\text{K}(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})$	0.15	–	-0.2
$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Cl}$	0.36	-1.3	-1.1
$(\text{Mg}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{O}$	0.28	-12.5	-8.2
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}$	0.28	-11.5	-9.1
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}$	0.11	-0.2	-0.6
$(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}$	0.17	-3.0	-5.1
$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{O}$	0.18	-3.1	-3.0
$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{O}$	0.17	-1.5	-0.6
$(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$	0.09	-6.8	-6.2
$(\text{Fe}_{1.0}\text{Al}_{1.0})\text{O}_3$	0.10	-11.9	-10.2
$(\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_3$	0.01	-0.3	-0.5
$(\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{0.67}\text{Al}_{0.67})\text{O}_3$	0.01 – 0.10	-6.5	–
$\text{Be}(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$	0.09	-3.3	-3.3
$\text{Mg}(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})\text{O}_4$	0.09	-0.7	-0.5
$\text{Ca}_3(\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0})[\text{SiO}_4]_3$	0.09	-1.3	0.0
$(\text{Ca}_5\text{Sr}_5)[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$	0.18	-2.1	-1.2
$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CO}_3$	0.18	-1.3	-0.5
$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{CO}_3$	0.17	-1.3	-1.1

Строгая количественная оценка одного из наиболее характерных и практически важных свойств твердых веществ - твердость остается до сих пор и одной из неясных современной физике и химии твердого тела. Напомним, что под этим термином понимают способность материала оказывать сопротивление упругому и пластическому деформированию или разрушению. Нельзя сказать, что со времен выхода канонической монографии А.С.Поваренных [10], где обосновываются многочисленные эмпирические формулы для определения твердости кристаллов, не было попыток создать современные физически строгие зависимости, связывающие кристаллическую структуру и твердость материала. Так, в [11] была установлена количественная зависимость между величиной энергией атомизации кристаллической структуры и твердостью вещества. В работе Ляхова и Оганова [12] используется сходная методология. Согласно ней, используя данные о величинах электроотрицательностей входящих в кристаллическую структуру атомов, ковалентных радиусов и межатомных расстояний, для многих простых структур (алмаз, графит, рутил, кротунит, стишовит и др.) удается достичь отличного согласия предсказанных значений твердости и соответствующих экспериментальных значений. В приложении к эволюционному пакету USPEX присутствует даже online сервис для расчета твердости кристаллической структуры [13]. Тем не менее, все эти современные

работы, во-первых, в той или иной степени все равно страдают от излишнего эмпиризма, а во-вторых, не в состоянии объяснить наблюдаемый для твердых растворов эффект Курнакова-Жемчужного.

В настоящей работе на примере изоморфной системе KCl-KBr количественно демонстрируется, что возрастание твердости промежуточных составов твердых растворов частично объясняется на основании понятия «внутреннего давления», введенного в середине прошлого века известным шведским физиком Г. Борелиусом [14]. Наши расчеты в сверхъячейке $4 \times 4 \times 4$ (с учетверением всех трех периодов кубической элементарной ячейки) содержащей 256 катионов и 256 анионов показали, что для эквимольного состава KCl-KBr предсказывается возрастание твердости как относительно аддитивной величины, так и даже относительно более твердого, чем KBr сильвина KCl, что согласуется с экспериментальными данными [4-5].

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты №№ 12-05-809а и 12-05-983а. Компьютерные расчёты проведены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ»

Литература

- [1] Урусов В.С, Еремин Н.Н. (2013) Правило отрицательного отклонения от аддитивности модуля сжатия твердых растворов // Доклады РАН (Физика) Т.452, №6, стр. 626-630. DOI: 10.1134/S1028335813100133
- [2] Урусов В.С, Еремин Н.Н. (2012) Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов – М.: ГЕОС, 428 с.
- [3] Kurnakow N.S., Žemzuzny S.F. (1908) Die Härte der fester Metallösungen // Zeit. F. anorg. Chem. LX, 1-37.
- [4] Воробьев А.А., Трубицын А.М. (1956) Электрическая прочность и твердость монокристаллов твердых растворов // Известия ТПИ, Т.83. С.32-36.
- [5] Воробьев А.А., Трубицын А.М. (1956) О связи некоторых свойств монокристаллов твердых растворов щелочно-галлоидных солей замещенных галлоидом // Известия ТПИ, Т.91. С.113-117.
- [6] Urusov V.S. (2001) Solid solution in silicate and oxide systems of geological importance // EMU Notes in Mineralogy. Budapest: Eötvös Univ. Press. V.3, pp. 121–153.
- [7] Urusov V.S. (1992) A geometric model of deviations from Vegard rule // Journal of Solid State Chemistry. V. 98, № 2, pp. 223-236.
- [8] Fancher D.L., Barch G.R. (1971) Lattice theory of alkali solid solutions. III. Pressure dependence of solid solubility and spinodal decomposition // J. Phys. Chem. Solids, V.32, pp. 1303–1313.
- [9] Fletcher R., Powell M.J.D. (1964) A rapidly convergent descent method for minimization // Comput. J. V.6, pp. 163-168.
- [10] Поваренных А.С. (1963) Твердость минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 304 стр.
- [11] Муханов В.А., Куракевич А.А., Соложенко В.Л. // Сверхтвердые материалы, 2008, № 66 стр. 10-21. DOI: 10.3103/S1063457608060026
- [12] Lyakhov A.O., Oganov A.R. (2011) Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 // Phys. Rev. B **84**, 092103 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.092103
- [13] <http://han.ess.sunysb.edu/hardness/>
- [14] Borelius G. (1958) Changes of State of Simple Solid and Liquid Metals // Solid State Phys., V.6, pp. 65–94 DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60725-0

Deviation from the additivity rules of solid solutions mechanical properties

The article deals with the theoretical aspects of positive and negative deviations from additivity of different mechanical properties of mineral solid solutions. The rule of negative deviation from additivity for bulk modules of solid solutions is considered. The rule is substantiated in terms of the phenomenological theory, which is based on experimental data on the physical properties of crystals. The theory is confirmed by atomistic calculations by the authors for a halite–sylvine solid solution and for various binary oxide, silicate, phosphate, and carbonate systems. From the other hand, the increase of the solid solutions hardness is also theoretically explained.

Table 1. Negative deviations of the bulk modulus depending K on additivity for various solid solutions of the medium composition according to the data of atomistic calculations [1] and empirical Eq. (1)