

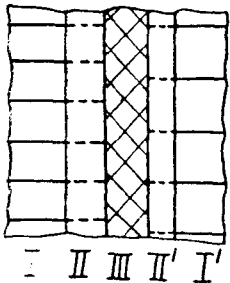
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОДНОЙ ОБЪЕМНОЙ ФАЗЫ

В. В. Гусаров, С. А. Суворов

Ранее [1-3] было показано значение прогноза свойств поверхностных фаз в поликристаллических системах для определения характеристик твердофазных материалов. Одним из важнейших для практики термодинамических параметров является температура плавления поверхностной фазы, определяющая температуры хрупко-пластического перехода [2, 3], активации процессов спекания [3-5], «зажигания» катализаторов [6] и др.

Последние экспериментальные данные [7, 8] и теоретический анализ строения поверхностных фаз в поликристаллических системах [1-3] показали, что наиболее адекватным является представление Ван-дер-Ваальса о поверхностной фазе, как о фазе конечной толщины [9]. При этом межзеренные образования при контакте телесных областей одной объемной фазы могут также рассматриваться как локально-равновесные поверхностные фазы в рамках подхода, предложенного в работах [1, 3, 10]. Контакт кристаллохимически неэквивалентных граней приводит к нарушению в регулярности расположения структурных элементов. Избыточная энергия, которой обладают компоненты в переходном слое, равная работе образования данного слоя [10, 11], в условиях локального равновесия компенсируется частично энтропийным вкладом, связанным в основном с более разупорядоченным расположением составляющих по сравнению с исходной кристаллической структурой. При определенном уровне значений работы образования переходного слоя энтропия разупорядочения становится настолько велика, что можно говорить об аморфизированном состоянии поверхностной фазы. Так как в нетекстурированных поликристаллических материалах доля контактов кристаллохимически неэквивалентных граней велика, то можно ожидать значительной доли аморфизированных поверхностных фаз и, следовательно, существенного их влияния на характеристики материалов. Аморфизированное состояние структуры поверхностных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах подтверждается прямыми экспериментальными (увеличение доли рентгеноаморфных состояний с увеличением доли поверхностных фаз [4, 5, 12]) и косвенными данными (совпадение результатов расчета распределения примесей между объемными и поверхностными фазами, основанных на предположении об отсутствии дальнего порядка в поверхностных фазах, с экспериментальными значениями [1]). Подобное состояние поверхностных фаз является предельным случаем и принимается в дальнейшем как единственно рассматриваемое для упрощения расчетов. Несмотря на «неавтономность» [13] по своему происхождению, поверхностные фазы обладают относительно независимыми значениями термодинамических параметров и, в частности, величинами температур-фазовых переходов. Термодинамический анализ плавления поверхностных фаз осуществляется в ряде работ, результаты которых подробно рассмотрены в [14, 15]. Если Шюмоном было показано, что плавление объемных и поверхностных фаз должно происходить при одной температуре, то Ли предложил термодинамический цикл, в соответствии с которым граница зерен переходит в жидкость при температуре ниже температуры плавления кристалла [14]. Основное различие в подходах к плавлению поверхностной фазы указанных авторов заключается в том, что Шюмон рассматривал равновесное состояние системы, а Ли имел в виду жидкую поверхностную фазу, не находящуюся в равновесии с объемной фазой. В данной работе плавление поверхностной фазы рассматривается как локально-равновесный процесс, т. е. не учитывается фазовое равновесие

между поверхностной и объемной фазами в момент плавления. Обоснованием подобного допущения является то, что скорость плавления аморфизированного слоя поверхностной фазы существенно выше, чем скорость установления равновесия между поверхностной и объемной фазами и плавления объемной фазы, так как первый процесс происходит без существенных реконструктивных изменений в отличие от последнего идущего, как правило, с значительными перестройками в первых координационных сферах, а установление равновесия между поверхностными и объемными фазами еще более длительный процесс как контролируемый диффузией компонентов. Следует отметить, что равновесное плавление поверхностной фазы может происходить при температуре, отличной от температуры плавления объемной фазы в том случае, когда состав или структура жидкой поверхностной фазы отличаются от состава и структуры объемной жидкой фазы. При сравнении температур плавления объемных (кристаллических) фаз (T_{VM}) и соответствующих поверхностных фаз (T_M) плавление будем рассматривать в относительно однородной аморфизированной области поверхностной фазы (см. рисунок), для которой температура плавления



Схематическое изображение локально-равновесной поверхностной фазы.

I, I' — объемные фазы; II, II' — области поверхностной фазы, частично сохраняющие структуру объемной фазы; III — область поверхностной фазы со структурой, отличной от структуры объемной фазы (аморфизированная область).

можно определить из условия равенства энергий Гиббса фазы в твердом и жидком состояниях:

$$T_{GM} = \frac{H_{GS}(T_{GM}) - H_{GM}(T_{GM})}{S_{GS}(T_{GM}) - S_{GM}(T_{GM})}, \quad (1)$$

где $H_{GS(M)}$ и $S_{GS(M)}$ — энтальпия и энтропия поверхностной фазы в твердом (жидком) состоянии соответственно. Проводя экстраполяцию $H_{GS}(T)$ и $S_{GS}(T)$ до температур в области значений T_{VM} и разлагая экстраполированные функции в ряд Тейлора, из уравнения (1) в предположении, что $H_{GM} \approx H_{VM} = H_M$, $S_{GM} \approx S_{VM} = S_M$ и $c_{pGM} \approx c_{pVM} = c_{pM}$, получим

$$T_{GM} \approx \frac{1 - (T_{VM} - T_{GM}) \cdot \frac{c_{pGS}(T_{VM}) - c_{pM}(T_{VM})}{H_{GS}(T_{VM}) - H_M(T_{VM})}}{\frac{H_{VS}(T_{VM}) - H_M(T_{VM})}{H_{GS}(T_{VM}) - H_M(T_{VM})}} \times \frac{\frac{S_{VS}(T_{VM}) - S_M(T_{VM})}{S_{GS}(T_{VM}) - S_M(T_{VM})}}{1 - \frac{c_{pGS}(T_{VM}) - c_{pM}(T_{VM})}{S_{GS}(T_{VM}) - S_M(T_{VM})} \cdot \frac{T_{VM} - T_{GM}}{T_{VM}}}} \cdot T_{VM}, \quad (2)$$

где $c_{pG(V)S(M)}$ — теплоемкость при постоянном давлении поверхностной (объемной) твердой (жидкой) фазы, $H_{VS(M)}$ и $S_{VS(M)}$ — энтальпия и энтропия объемной твердой (жидкой) фазы.

Вводя обозначения $T_G = T_{GM}$, $T_M = T_{VM}$, $\alpha_H(T_M) = (H_{GS}(T_M) - H_{VS}(T_M)) / (H_M(T_M) - H_{VS}(T_M))$, $\alpha_S(T_M) = (S_{GS}(T_M) - S_{VS}(T_M)) / (S_M(T_M) - S_{VS}(T_M))$, $\alpha_H(T_0, T_M) = (H_{GS}(T_0) - H_{VS}(T_0)) / (H_M(T_M) - H_{VS}(T_M))$, $\alpha_S(T_0, T_M) = (S_{GS}(T_0) - S_{VS}(T_0)) / (S_M(T_M) - S_{VS}(T_M))$ и пренебрегая заведомо малыми параметрами, разрешим уравнение (2) относительно T_G для различных представлений величин α_H и α_S :

$$T_G \approx \frac{1 - \alpha_H(T_M)}{1 - \alpha_S(T_M)} T_M, \quad (3)$$

$$T_G \approx \left[\frac{1 - \alpha_H(T_0, T_M)}{1 - \alpha_S(T_0, T_M)} - \frac{c_{pGS}(T_0) - c_{pVS}(T_0)}{H_M(T_M) - H_{VS}(T_M)} \frac{(T_M - T_0)^2}{T_0} \right] T_M. \quad (4)$$

Уравнение (3) более просто по форме и по характеру сделанных при выводе допущений представляется более точным, чем (4), но содержит параметры $H_{GS}(T_M)$, $S_{GS}(T_M)$, которые могут быть получены только путем экстраполяции соответствующих переменных в высокотемпературную область, что существенно понижает точность и затрудняет использование уравнения (3), поэтому, если известны значения $c_{pGS}(T_0)$, $c_{pVS}(T_0)$ и $(T_M - T_0)$ и T_0 — величина одного порядка, то удобнее использовать для оценки T_G уравнение (4). Более подробно возможные уравнения, связывающие температуры плавления поверхностных и объемных фаз, проанализированы в работе [16].

Несмотря на то что вообще $\alpha_H = \alpha_H(T)$ и $\alpha_S = \alpha_S(T)$, при линейной экстраполяции энергии Гиббса, отвечающей допущению о независимости энтальпии и энтропии от температуры, которое в свою очередь базируется на правиле Неймана—Коппа, справедливом с достаточной степенью точности для твердофазных процессов [1], параметры α_H и α_S будут постоянными. Принимая во внимание, что под температурой плавления поверхностной фазы понимается температура плавления ее относительно однородной аморфизированной области (см. рисунок), величины α_H и α_S можно представить в виде

$$\alpha_H \approx \Delta H_A / \Delta H_M, \quad \alpha_S \approx \Delta S_A / \Delta S_M,$$

где $\Delta H_{A(M)}$ и $\Delta S_{A(M)}$ — энтальпия и энтропия аморфизации (плавления).

Данные, приведенные в таблице для ряда оксидов металлов и металлических сплавов, свидетельствуют о том, что параметр $\alpha_H \approx \alpha_S \approx \Delta H_A / \Delta H_M = 0.2 \div 0.5$. Набор экспериментальных сведений о значениях ΔS_A весьма ограничен. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что по крайней мере в тех случаях, когда при переходе в аморфизированное состояние ближайшее координационное окружение остается без изменений, $\Delta S_A / \Delta S_M \ll 1$. Анализ конфигурационного и колебательного вкладов в $\alpha_S \approx (\Delta S_{A \text{ конф}} + \Delta S_{A \text{ колеб}}) / (\Delta S_{M \text{ конф}} + \Delta S_{M \text{ колеб}})$ с учетом того, что $\Delta S_{A \text{ колеб}} \ll \Delta S_{M \text{ колеб}}$ и $\Delta S_{A \text{ конф}} \approx \Delta S_{M \text{ конф}}$, так как при плавлении практически исчезает колебательная составляющая движения частиц, и структуры аморфного и жидкого состояния относительно близки друг другу, показывает тенденцию к уменьшению α_S с увеличением доли вклада колебательной энтропии по сравнению с конфигурационной. В подобных случаях для оценки величины T_G вместо выражения (4) можно пользоваться следующим соотношением

$$T_G \approx (1 - \alpha_H) T_M. \quad (5)$$

Экспериментально полученные данные о зависимости T_G от T_M достаточно хорошо коррелируют с рассчитанными (см. таблицу). Совпадение величины температуры плавления поверхностной фазы с температурами хрупко-пластического перехода, активации процессов спекания и образования новых твердых фаз, «зажигания» катализаторов подтверждает сделанные ранее предположения о механизме указанных процессов [3], важную роль в которых играет наличие жидкой фазы — в данном случае поверхностной жидкой фазы. Полученный результат позволяет более ясно представить и множество других явлений в поликристаллических системах. Например, процесс эвтектического плавления при повышении температуры становится полностью алгоритмизируемым как процесс установления последовательности локально-равновесных состояний с учетом

Температуры плавления объемной и локально-равновесной поверхностной фаз и некоторые критические температуры (К) в поликристаллических и стеклообразных объектах

Вещество	α_H	α_S	γ	T_M	T_G
40 сплавов в системах: Fe—В, Al—Te, As—Ga, As—Te, Cu—Zr, Fe— Si, Ge—Nb, Ge—Sn, Ge—Te, Ni—P, Si— Ti, Se—Te, S—Sb, Pd—Si, Nb—Ni и Fe—В, легированных Ti, V, Cr, Mn, Ni, Al	0.3—0.5 [17]		0.5—0.7		0.5—0.7T _M
B ₂ O ₃	0.22*	~0	0.78	723*	564
Al ₂ O ₃	0.5 [17]		0.5	2327*	1164
	0.21 [23]*		0.79		1838
SiO ₂	0.2; 0.1*	~0	0.8±0.1	1996*	1596
Sc ₂ O ₃	0.24 [23]*		0.76	2762*	2099
	0.4 [17]		0.6	2705*	1623
Cr ₂ O ₃	0.18 [23]*		0.82		2218
Fe ₂ O ₃	0.46 [17]		0.54	1812 [17]	980
GeO ₂	0.33*		0.67	1388*	930
Y ₂ O ₃	0.38 [23]*		0.62	2712*	1681

Продолжение

Вещество	T_g	T_x	T_T	$T_{сн}$
40 сплавов в системах: Fe—В, Al—Te, As—Ga, As—Te, Cu—Zr, Fe— Si, Ge—Nb, Ge—Sn, Ge—Te, Ni—P, Si— Ti, Se—Te, S—Sb, Pd—Si, Nb—Ni и Fe—В, легированных Ti, V, Cr, Mn, Ni, Al	0.5—0.7T _M [18]	~0.5T _M [19]	0.5—0.7T _M [20]	0.6—0.7T _M [21]
B ₂ O ₃	573±528 [22]		506±72	
Al ₂ O ₃	1173 [24]	1473 [25]	1630±230	1473 [26]
				1573 [27]
SiO ₂	1473 [28]		1400±200	1523 [27]
Sc ₂ O ₃			1930±280	
Cr ₂ O ₃			1890±270	
Fe ₂ O ₃			1270±180	1040 [28, 29]
GeO ₂	810 [22]		970±140	
	817			
Y ₂ O ₃			1900±270	

Температура (К): T_g — стеклования, T_x — хрупко-пластического перехода, T_T — Таммана [для оксидов рассчитывалась по формуле $T_T = (0.7 \pm 0.1) \cdot T_M$], $T_{сн}$ — активации процесса спекания.

* Данные рассчитаны с использованием компьютеризированной системы самосогласованных термодинамических данных IUTANTERMO-85 (ИВТ АН СССР).

того, что в области температур, близких к температуре эвтектики, в системе уже существует жидкая поверхностная фаза, причем состав ее близок к эвтектическому составу [1, 3].

Следует отметить близость по величине температуры плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах с температурой стеклования стеклообразующих расплавов соответствующего состава (см. таблицу) и температурой Таммана. В первом случае совпадение связано с термодинамическим подобием указанных явлений при аналогичном характере строения аморфизированной области поверх-

ностной фазы и стеклообразного вещества. Отличие заключается только в том, что в стекле имеет место метастабильный фазовый переход, а в поверхностной фазе — равновесный. Во втором случае совпадение объясняется свойствами жидкой поверхностной фазы, появление которой при температуре T_c приводит к облегчению процессов массопереноса, а температура резкого ускорения процессов массопереноса между частицами твердого тела и фиксируется как температура Таммана [20].

При выводе выражений (3)—(5) не учитывалось изменение состава поверхностной фазы по сравнению с объемной, которое особенно велико в системах, состоящих более чем из одной объемной фазы с ограниченной растворимостью компонентов и при наличии микропримесей, не образующих собственной объемной фазы и крайне слабо растворяющихся в соответствующих объемных фазах [1]. В указанных случаях требуется введение соответствующих поправок в выражения (3)—(5).

В ы в о д ы

1. Рассчитанные значения температур плавления локально-равновесных поверхностных фаз составляют 0.5—0.8 от температур плавления объемных фаз (наиболее часто $T_c = (0.65 \pm 0.1) T_M$).

2. Используя выражение для температуры плавления локально-равновесных поверхностных фаз, можно прогнозировать эволюцию поликристаллических объектов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гусаров В. В. Термодинамика твердых оксидных фаз переменного состава. Черкассы, 1986, 44 с. Деп. ОНИИТЭХИМ, № 1423-ХП-86. — [2] Гусаров В. В., Полякова Е. В., Суворов С. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по физико-химическим аспектам прочности жаростойких неорганических материалов. Ч. 1. Запорожье, 1986. С. 107. — [3] Гусаров В. В., Суворов С. А. Фазообразование и свойства материалов в системах $\text{BeO}-\text{Al}_{1.5}-\text{Me}_n$ ($\text{Me}-3d$ элемент, Ga). Черкассы, 1988, 104 с. Деп. ОНИИТЭХИМ, № 787-ХП-88. — [4] Гусаров В. В., Малков А. А. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе: Илим, 1988. С. 82. — [5] Гусаров В. В., Полякова Е. В., Суворов С. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1988. С. 381—382. — [6] Миляев А. И., Гусаров В. В., Денисов И. А., Азатьян А. А. // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе: Илим, 1977. С. 127—128. — [7] Kingery W. D. // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 299—307. — [8] Kingery W. D. // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56, N 12. P. 1703—1714. — [9] Ван-дер-Ваальс И. Л., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. М.: ОНТИ, 1936. 452 с. — [10] Hill T. L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36, N 12. P. 3182—3197. — [11] Hill T. L. Thermodynamics of small systems. P. 1 / Ed. W. A. Benjamin. New York; Amsterdam, 1963, 171 p. — [12] Гусаров В. В., Суворов С. А. // ЖОХ. 1988. Т. 58, вып. 4. С. 932—934. — [13] Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liège, 1951. — [14] Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Под ред. Б. С. Бокштейна, Ч. В. Коенцкого, Л. С. Швиндлермана. М.: Металлургия, 1986. 224 с. — [15] Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Под ред. Б. С. Бокштейна, Ч. В. Коенцкого, Л. С. Швиндлермана и др. М.: Наука, 1977. 272 с. — [16] Гусаров В. В. Фазовые переходы в локально-равновесных фазах поликристаллических систем. М., 1989. 25 с. Деп. ВИНТИ АН СССР, № 534-89. — [17] Резницкий Л. А. // ЖОРХ. 1987. Т. 61, № 4. С. 1085—1087. — [18] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Немошкаленко В. В., Романова А. В., Ильинского А. Г. и др. Киев: Наук. думка, 1987. 248 с. — [19] Чадек И. Ползучесть металлических материалов / Пер. с чешского. М.: Мир, 1987. 304 с. — [20] Тамман Г. Металловедение. Химия и физика металлов и их сплавов. М.; Л.: ОНТИ, Глав. ред. лит-ры по черной металлургии, 1935. 440 с. — [21] Гропянов В. М. Теория и технология спекания. Киев: Наук. думка, 1974. С. 185—192. — [22] Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Шайко-Шайковская Т. П. Однокомпонентные—двухкомпонентные оксидные системы. Л.: Наука, 1987. 496 с. — [23] Резницкий Л. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. симпозиума по изоморфизму. М.: АН СССР, 1988. С. 173. — [24] Sakka S., McKenzie D. // J. Non-Cryst. Solids. 1971. N 6. P. 145. — [25] Андреевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. издание. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с. — [26] Катлер И. Б. Теория и технология спекания. Киев: Наук. думка, 1974. С. 100—105. —

- [27] *Новая керамика* / Под ред. Ш. П. Будникова. М.: Изд-во литер. по строительству, 1900. 312 с. — [28] *Mc Pherson R.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V. 6, N 7. P. 795—796. — [29] *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в Редакцию
21 февраля 1990 г.