

УДК 536.7

© 1993 г.

ТОЛЩИНА 2-МЕРНЫХ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ В ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОДНОЙ ОБЪЕМНОЙ ФАЗЫ

В. В. Гусаров, С. А. Суворов

Рассматривается вопрос о толщине 2-мерных неавтономных фаз в поликристаллических системах, находящихся в операционально локально-равновесном состоянии. Показано, что толщина указанных фаз является компромиссом двух противоположных тенденций – увеличения избыточной свободной энергии системы с повышением доли энергонасыщенных неавтономных фаз и уменьшения работы разориентации телесных областей автономных фаз при удалении их друг от друга. На основании проведенного анализа зависимости толщины 2-мерной неавтономной фазы от температуры показано, что при приближении к температуре плавления автономной фазы толщина неавтономной фазы стремится к бесконечности, т.е. плавление можно рассматривать как процесс, приводящий к неразличимости жидких неавтономных и твердых автономных фаз в дисперсной системе.

В соответствии с терминологией, принятой в работах [1–3], межзеренные и поверхностные слои на границах контакта телесных областей объемных фаз в поликристаллических системах будем называть неавтономными 2-мерными фазами. Неавтономность обозначает возможность существования данной фазы только в ансамбле с другими фазами. Двумерность свидетельствует о наличии двух неколлинеарных направлений, по которым фаза обладает свойством трансляционной инвариантности. Третье неколлинеарное направление не обладает указанным свойством. Вследствие этого неавтономные фазы являются фазами конечной толщины (рис. 1). Рассмотрим случай поликристаллической системы на основе одной объемной фазы. Равновесной в классическом смысле при этом будет система, состоящая из одной телесной области. В реальных ситуациях равновесное состояние достигается как операционально равновесное, допускающее при определенных уровнях существование в системе нескольких телесных областей объемных фаз, образующих в области контакта друг с другом неавтономные 2-мерные фазы. Характеристические размеры таких областей определяются, с одной стороны, потерей различимости регулярной структуры (подобное явление отметил и дал объяснение с позиции стабилизации кристаллических построек системами дебаевских волн Белов [4]), а с другой – величиной и характером неконтролируемых отклонений параметров системы от значений, принимаемых за равновесные. Последняя причина связана в основном с операциональной неразличимостью тех или иных внешних воздействий. Внутренняя неразличимость регулярной структуры на определенных расстояниях дает максимальные значения размеров блоков областей когерентного рассеяния (ОКР) практически для всех монокристаллов $h_0 = 1–10$ мкм [5]. Указанные значения можно принять за предельные расстояния, до которых операционально различима трансляционная симметрия регулярных фаз.

В зависимости от характера граничных условий, типа кристаллической структуры и свойств элементарных составляющих фазы в операционально равновесной

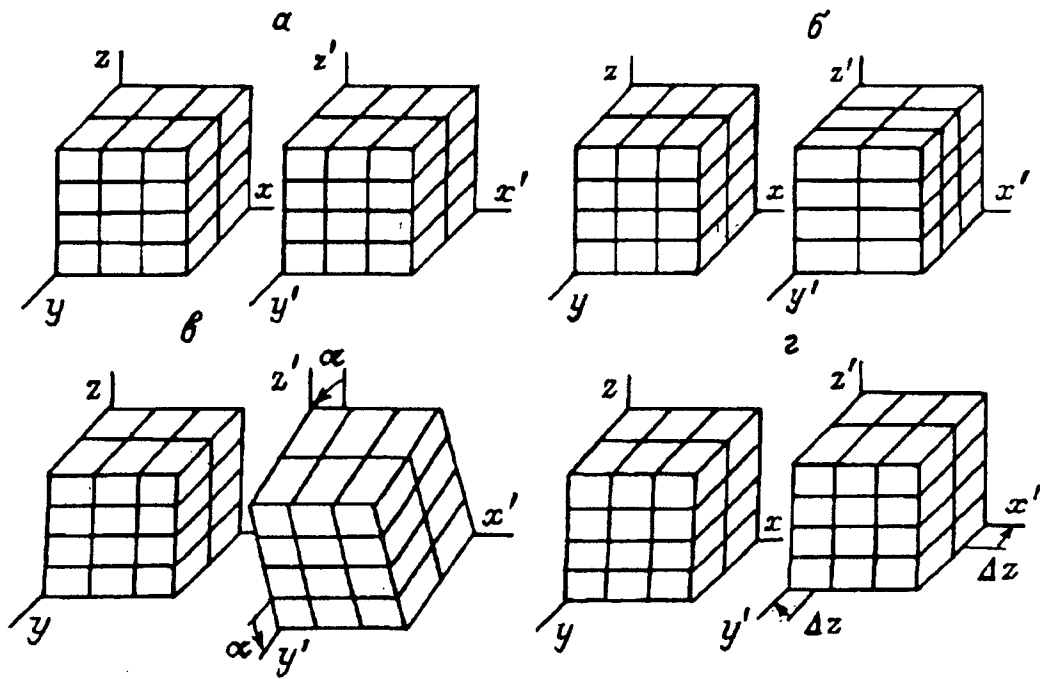


Рис. 1. Варианты контакта двух телесных областей кристаллических автономных фаз.
 а – совпадение регулярных фаз – толщина 2-мерной неавтономной фазы $h \rightarrow 0$.
 б–г – несовпадение регулярных фаз – толщина 2-мерной неавтономной фазы (h)
 принимает конечное значение, отличное от нуля.

системе на основе одной объемной фазы может наблюдаться различное число ОКР или монокристаллических частиц, т.е. телесных областей объемных фаз. При этом на границах блоков образуются 2-мерные неавтономные фазы некоторого состава и структуры, находящиеся в таком термодинамическом состоянии, которое позволяет им максимально приблизить значения термодинамических сил к соответствующим параметрам объемной фазы, т.е. прийти к операциональному равновесию. Другим способом уменьшения энергии системы является установление такой толщины неавтономной фазы, которая, уменьшая работу сил разориентации регулярных фаз отдалением их друг от друга на расстояния, стремящиеся к h_0 , не будет значительно повышать долю энергонасыщенных неавтономных фаз. Третий способ уменьшения энергии системы связан с переориентацией телесных областей автономных фаз в направлении уменьшения (сведения к операциональному нулю) энергии несоответствия регулярных фаз. В зависимости от начального состояния системы, ее специфических свойств и вида внешнего воздействия (граничных условий) релаксация системы к операционально равновесному состоянию может идти преимущественно по какому-либо одному направлению или их комбинации. В большинстве реальных поликристаллических систем третий путь является наиболее кинетически затрудненным, и система релаксирует главным образом по первым двум направлениям: 1) сближение значений термодинамических потенциалов в автономной и неавтономной фазах (в основном за счет изменения структуры и состава неавтономной фазы), 2) установление операционально равновесной толщины неавтономной фазы. Перечисленные процессы в виде схемы изображены на рис. 2. При установлении локально-равновесного состояния в областях $v_i^{(1)}$ (процессы А по схеме, рис. 2) минимизируется разность химических потенциалов по направлению n (рис. 1), т.е.

$$\Delta\mu_m^{O \rightarrow \Pi} = \Delta\mu_m^{O \rightarrow \Pi} + \Delta\mu_m^{M \rightarrow \Pi} \approx \bar{S}_{\text{пл}}^0 \frac{O}{m} (T_M - T) - \Delta\bar{S}_{\text{пл}}^0 \frac{\Pi}{m} (T_G - T) H(T_G - T) + \Delta\mu_m^{O \rightarrow \Pi(\text{ж})} + \Delta\mu_m^{M \rightarrow \Pi} = \min, \quad (1)$$

где $\mu_m = \mu_m(T, P, C_i, \dots)$ — химический потенциал m -ного компонента — в общем случае функция температуры T , тензора давления P_{nn} , состава C_i [O, M — верхние индексы, характеризующие стандартную составляющую и ответственную за смешение компонентов; O, Π — индексы, свидетельствующие о принадлежности компонента к автономной и 2-мерной неавтономной фазам соответственно; $O \rightarrow \Pi$ — индекс, показывающий, что данная величина отражает переход компонента из автономной фазы в 2-мерную неавтономную; (ж) — индекс, указывающий на жидкое агрегатное состояние фаз]; \bar{S}_m — парциальная энтропия m -ного компонента (пл — индекс, указывающий на плавление фазы); T — абсолютная термодинамическая температура (К); $T_{M(G)}$ — температура плавления автономной (неавтономной) фазы; $H(\dots)$ — функция Хевисайда.

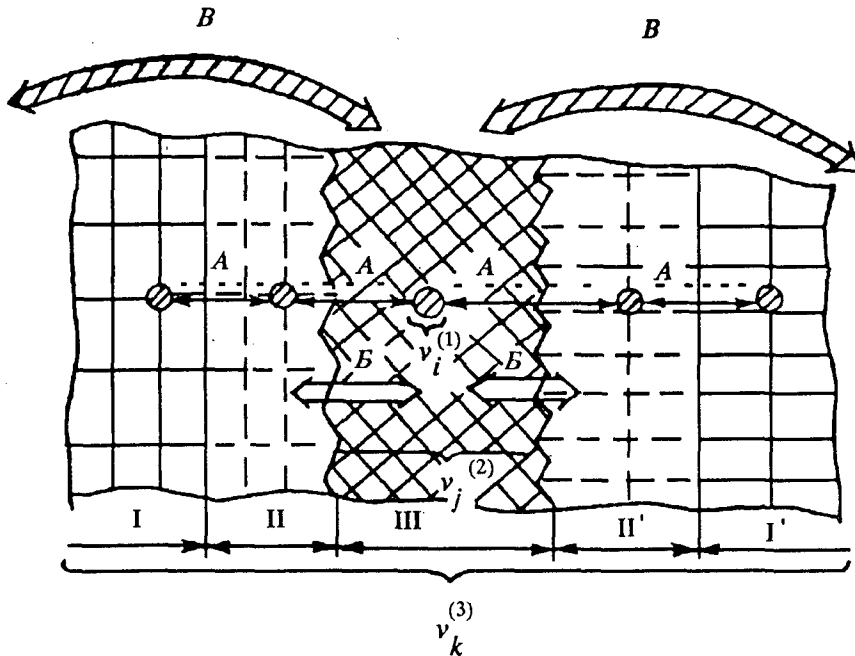


Рис. 2. Области локализации локально-равновесного состояния и соответствующие релаксационные процессы.

Области: $v_i^{(1)}$ — внутри автономных фаз (I, I') и структурированных (II, II') и аморфизированной (III) зонах неавтономной фазы; $v_j^{(2)}$ — область, совпадающая с аморфизированной зоной i -той телесной фазы; $v_k^{(3)}$ — два контактирующих друг с другом зерна (ОКР) вместе с межзерненным образованием.

Процессы: А — установление локально-равновесного состояния в областях $v_i^{(1)}$ при контакте их с ближайшими соседями; В — установление операционально равновесной толщины области III без взаимного поворота зерен; В — разворот и смещение зерен до полного (в смысле операциональной неразличимости) трансляционного совпадения регулярных фаз.

Приближенная часть выражения (1) получена с учетом вывода температуры плавления неавтономной фазы [6]. Так как неавтономная фаза образуется в данном случае за счет работы разориентации телесных областей автономных фаз (W) и является функцией расстояния (h), поверхности контакта (s) и температуры (T), т. е. $W = W(s, h, T)$, то, если принять зависимость для W от h , как для дисперсного взаимодействия, условием, дающим локально-равновесную толщину 2-мерной неавтономной фазы (установление равновесия в области $v^{(2)}$ в соответствии с процессами В по схеме на рис. 2), будет минимизация по h следующего выражения:

$$Sh\Delta\mu^{O \rightarrow \Pi} + SA/h^n = \min, \quad (2)$$

где A, n — некоторые параметры, $A = A(T)$ в общем случае является функцией температуры, n в ряде случаев можно принять равным двум.

Для однокомпонентной системы на основании выражений (1), (2) при $n = 2$ получим

$$h \approx \left[\frac{2A/\Delta S_{\text{пл}}^{00}}{T_M - T - (\Delta S_{\text{пл}}^{0\Pi}/\Delta S_{\text{пл}}^{00})(T_G - T) \cdot H(T_G - T) + \Delta\mu^{00 \rightarrow \Pi(\text{ж})}} \right]^{1/3} \quad (3)$$

Разлагая $\Delta S_{\text{пл}}^0$ на колебательные и конфигурационные составляющие и используя приближение, предложенное в работе [6], получим

$$h \approx \left[\frac{2A/\Delta S_{\text{пл}}^{00}}{T_M - T - (T_G - T) \cdot H(T_G - T) / (1 + \Delta S_{\text{пл.конф}}/\Delta S_{\text{пл.кол}}) + \Delta\mu^{00 \rightarrow \Pi(\text{ж})}} \right]^{1/3}, \quad (4)$$

где $\Delta S_{\text{пл.конф(кол)}}$ — изменение конфигурационной (колебательной) энтропии при плавлении.

Упрощая выражение (4) в приближении $A = \text{const}$ и $\Delta\mu^{00 \rightarrow \Pi(\text{ж})} \approx 0$, для различных интервалов температур получим

$$T \geq T_G: \quad h \approx \left[\frac{2A/\Delta S_{\text{пл}}^{00}}{T_M - T} \right]^{1/3}$$

$$T < T_G: \quad h \approx \left[\frac{2A/\Delta S_{\text{пл}}^{00}}{T_M - T - (T_G - T) / (1 + \Delta S_{\text{пл.конф}}/\Delta S_{\text{пл.кол}})} \right]^{1/3}$$

Зависимости $h(T)$ для различных значений параметров $\alpha = 2A / (\Delta S_{\text{пл}}^{00} T_M)$ и $\beta = \Delta S_{\text{пл.конф}} / S_{\text{пл.кол}}$ представлены на рис. 3.

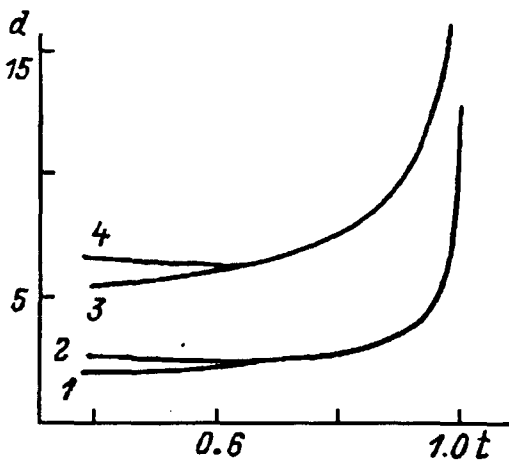


Рис. 3. Зависимость толщины 2-мерной неавтономной фазы d (нм) от гомологической температуры t ($t = T/T_M$, $T_G = 0.65T_M$).

α : 1, 2 — 5; 3, 4 — 100.

β : 1, 3 — 10; 2, 4 — 0.

Преимуществом предложенных выражений для расчета толщины 2-мерной неавтономной фазы по сравнению с имеющимися в литературе для поликристаллических систем [7] является наличие термодинамически обоснованной и параметрически охарактеризованной связи h с температурой, точками фазовых переходов в автономных и неавтономных фазах — T_M , T_G , структурой и составом фаз, выраженных через значения A , $\Delta S_{\text{пл}}^{0\Pi(0)}$, $\Delta S_{\text{пл.конф(кол)}}$, $\Delta\mu^{00 \rightarrow \Pi(\text{ж})}$.

Представляет интерес ряд следствий из уравнений (3)–(6): 1) при $T < T_G$ увеличение толщины 2-мерной неавтономной фазы с ростом температуры выражено в меньшей степени, чем для $T > T_G$, и ослабление указанной тенденции связано с уменьшением параметра $S_{\text{пл.конф}}/S_{\text{пл.кол}}$, причем при $S_{\text{пл.конф}} \ll S_{\text{пл.кол}}$ (аморфизированные, стеклоподобные структуры) значение толщины h с уменьшением температуры ниже T_G , как следует из уравне-

ния (6), практически не изменяется; 2) при $T \rightarrow T_M$ $h \rightarrow \infty$, т.е. процесс плавления можно рассматривать как переход вещества из твердой автономной в жидкую 2-мерную неавтономную фазу, при этом доля жидких неавтономных фаз в системе является функцией параметров, входящих в выражения (3)–(6), и размера телесных областей автономных фаз. Анализ зависимости доли жидких неавтономных фаз от перечисленных параметров и температуры (рис. 4) показывает, что при значениях гомологической температуры $T/T_M > 0.85-0.95$ практически во всех случаях доля жидких фаз в поликристаллическом материале на основе одной автономной фазы такова, что он будет проявлять пластические свойства. Полученный вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными [7–14]. Отметим, что предложенное Кларком уравнение $h = \xi \ln(162\pi kT/H)$, где ξ — величина характеристической когерентной длины, H — константа Хамакера и k — константа Больцмана, дает зависимость $h = h(T)$, отличную от наблюдаемой в уравнениях (3)–(6) и фиксируемой в ряде экспериментальных исследований. В этом отношении к выражениям (3)–(6) ближе уравнение, выведенное Русановым для межфазного слоя на границе контакта жидкой и газообразной фаз при температурах, близких к критической (T_K) [15]:

$$h \approx c / (T_K - T)^{1/6}, \quad (7)$$

где $c = 4/3 [(\pi V \rho_K) / (2RT_K^{1/2} C_\rho)]^{1/3}$, V — постоянная ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул контактирующих фаз, ρ_K — плотность в критической точке, R — универсальная газовая постоянная, $C_\rho \sim 0.001$ согласно работе [15].

Из уравнения (7) следует, что при $T \rightarrow T_M$, $h \rightarrow \infty$, т.е. указанные фазовые переходы можно рассматривать как переходы неавтономных фаз в автономные. Аналогичное уравнение для толщины жидкой поверхностной фазы, выведенное из иных предпосылок, предложил Дэш [16].

Полученные в работе уравнения имеют ряд недостатков, ограничивающих сферу их применения: наличие эмпирического параметра $A = A(T)$, неопределенность в величине $\Delta\mu^{00 \rightarrow \Pi(ж)}$, отсутствие учета влияния $\Delta\mu_m^{MO \rightarrow \Pi}$ и контакта со второй автономной фазой на толщину h .

Однако перечисленные недостатки являются принципиально преодолимыми. Проявление параметра $A = A(T)$ [в общем случае работы $W(s, h, T)$] связано с конкретизацией взаимодействия двух полупространств, состоящих из систем регулярно расположенных ионов. Учет других термодинамических параметров возможен в рамках развиваемого феноменологического подхода, базирующегося на положениях операциональной системодинамики [17].

Выводы

Получены уравнения для расчета толщины 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы. Анализ указанных выражений показал увеличение толщины неавтономной фазы при приближении к температуре плавления автономной фазы, что позволяет трактовать процесс плавления как фазовый переход 2-мерной неавтономной фазы

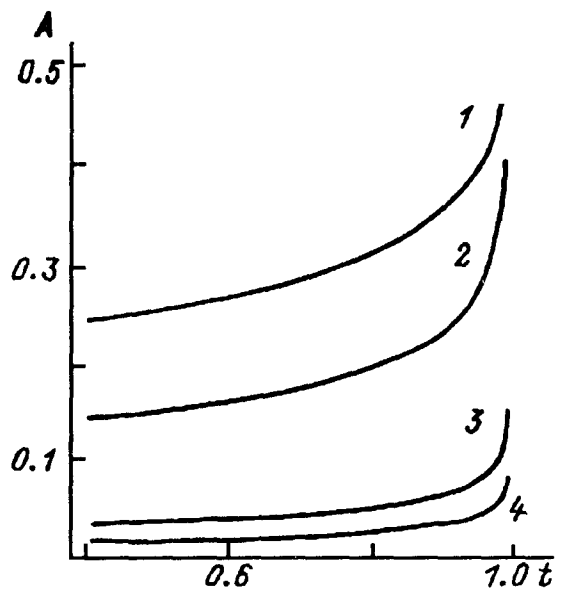


Рис. 4. Зависимость доли жидких 2-мерных неавтономных фаз в системе A от гомологической температуры t .
 d (нм): 1 – 50, 2 – 100, 3 – 500, 4 – 1000.

в автономную.

При температурах ниже температуры плавления неавтономной фазы тенденция к росту $h=h(T)$ с повышением температуры выражена более слабо, чем при $T > T_G$. Указанная разница зависит от соотношения конфигурационной и колебательной составляющих энтропии плавления и становится максимальной для автономных фаз с аморфной, стеклоподобной структурой. В последнем случае для $T < T_G$ толщина неавтономной фазы практически не изменяется с температурой.

Список литературы

- [1] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478–1488.
- [2] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 11. С. 2650–2653.
- [3] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 725–729.
- [4] Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- [5] Борисов С.В., Близнюк Н.А., Солодовников С.Ф. // ЖСХ. 1991. Т. 32. № 6. С. 77–116.
- [6] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689–1694.
- [7] Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов, механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах. М.: Мир, 1988. 287 с.
- [8] Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Metallургия, 1989. 328 с.
- [9] Hahn H., Averbak R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 11. P. 2918–2921.
- [10] Xue L.A., Wu X., Chen I.-W. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 4. P. 842–845.
- [11] Venkatachari K.R., Raj R. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. N 2. P. 135–138.
- [12] Скороход В.В., Штерн М.Б. Технология процессов формования и спекания порошковых материалов. Киев: Знание, 1985. 20 с.
- [13] Chung T.E., Davies T.J. // Acta Metall. 1979. V. 27. P. 627–635.
- [14] Clark D.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. N 1. P. 15–22.
- [15] Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- [16] Dash J.G. // Contemp. Phys. 1989. V. 30. N 2. P. 89–100.
- [17] Гусаров В.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33. № 11. С. 125.

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступило в Редакцию 29 марта 1993 г.