

ПРО ТЕРМОДИНАМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ ГАБІТУСУ НАДЛИШКОВИХ ВИДІЛЕНЬ ПРИ ВСТАНОВЛЕННІ МЕХАНІЧНОЇ РІВНОВАГИ В ОБ'ЄМІ МЕТАЛЕВОЇ МАТРИЦІ

В роботі [1] було проаналізовано зміну форми сферичних частинок надлишкової фази, якщо вони опиняються на межах зерен, внаслідок встановлення певного кута контакту при зіткненні їх поверхонь з межею як підкладкою. Це забезпечує стан термодинамічної рівноваги частинок з металевою матрицею. У цій роботі спробуємо дослідити набуття певної форми (габітусу) частинок надлишкових (залишкових) частинок (первинних або вторинних фаз) в об'ємі металевої матриці того чи іншого агрегатного стану внаслідок встановлення термодинамічної (передусім механічної) рівноваги.

Відомий спрощений підхід Набарро [2] базується на тому, що частинкам, які виділяються, можна надати форму еліпсоїду обертання з двома осями – полярною та екваторіальною. Тоді ситуацію стосовно форми частинок виділення треба оцінювати співвідношенням між пружною і поверхневою вільними енергіями, котрі виникають при появі виділень. Якщо перша суттєво переважає другу, то переважною формою частинок є пластинчаста (диски). Навпаки, в іншому варіанті слід сподіватися, що найбільш вигідною в енергетичному сенсі формою є сфероїдальна.

При більш прискіпливому розгляді переважно сфероїдальну форму виділень мають частинки (багатогранники) при встановленні механічної рівноваги, якщо вони відповідають високому рівню симетрії (наприклад, розвинутим формам кубічної сингонії).

Далі розглянемо термодинаміку, що приводить до правила Гіббса-Вульфа щодо кристалографічного габітусу надлишкових кристалів, тобто до співвідношення

$$\sum_i^q A_i \gamma_i \equiv \min, \quad (1)$$

де q – кількість граней з площами A_i , а γ_i – відповідні поверхневі енергії.

Спочатку складемо комбіноване термодинамічне рівняння у диференціальній формі для термодинамічної системи, яка має внутрішні межі поділу. Якщо деякій системі зазначеного виду надати деяку малу кількість тепла, то зміна енергії (dE) буде відповідати такому співвідношенню:

$$dE = dE_1 + dE_2 = T_{1(2)} dS_{1(2)} - p_{1(2)} dV_{1(2)} + \gamma dA. \quad (2)$$

Тут $T_{1(2)} dS_{1(2)}$ – збільшення ентропійних факторів для двох частин системи, розділених межею поділу ($S_{1(2)}$ – ентропії за Клаузіусом; $T_{1(2)}$ – кельвінівські температури); $p_{1(2)} dV_{1(2)}$ – роботи кожної частини системи проти іншої ($p_{1(2)}$, $V_{1(2)}$ – тиски та об'єми частин системи по обидва боки межі поділу), γdA – вільна енергія межі поділу (γ – питома поверхнева енергія, A – площа межі).

Для отримання виразу загальної вільної енергії здійснимо перетворення виразу (2) шляхом віднімання певних диференціальних виразів від обох частин співвідношення (2), а саме величин $d(T_{1(2)} dS_{1(2)})$. Тоді у лівій частині рівності будемо мати $dF = dF_1 + dF_2$, а у правій частині відповідно $-S_{1(2)} dT_{1(2)} - p_{1(2)} dV_{1(2)} + \gamma dA$.

Оскільки за умови механічної рівноваги при постійній температурі $T = T_1 = T_2$ $dF = dF_1 + dF_2 = 0$ ($dF \equiv \min$) і $dV_1 = -dV_2$ (бо $V = V_1 + V_2 = \text{const}$), будемо остаточно мати

$$-p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA = 0. \quad (3)$$

В результаті отримуємо важливе співвідношення $p_2 - p_1 = \frac{\gamma dA}{dV}$. З цього дуже простого співвідношення маємо відомий вираз Лапласа, якщо внутрішня межа поділу утворює поверхню сфери, для якої $dA \sim r^2$, а $dV \sim r^3$ (тут r – радіус сфери)

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{2\gamma}{r}. \quad (4)$$

За умови наявності у системи малих надлишкових виділень сфероїдального типу (розвинені багатогранники) формула (3) перетвориться у вираз

$$\Delta p_i = p_i - p_1 \cong \frac{\gamma \sum A_i}{dV}, \quad (5)$$

а для загального випадку маємо

$$\Delta p_i = \frac{\sum \gamma_i A_i}{dV}. \quad (6)$$

Шляхом певного перетворення співвідношення (6) можна отримати формулу для дискретного поверхнево-кристалічних тисків Вульфа виду $\frac{2\gamma_i}{h_i} = \Delta p_i$, де h_i – відстань певної грані від деякої внутрішньої точки кристалу.

Покажемо найбільш короткий шлях отримання такого роду залежностей.

Нехай в деякому середовищі (твердому, рідкому або газоподібному) об'ємом V_1 присутнє вкраплення другої фази об'ємом V_2 у вигляді багатогранника (рис. 1). В такому випадку поверхневий тиск має дискретно-перервний характер. Цей тиск часто називають кристало-поверхневим, і він по суті характеризує однаковий перепад тисків відносно кожної грані багатогранного кристалу, якщо встановлено механічну рівновагу його з оточуючим середовищем. Для зручності перепишемо формулу (5) у такому вигляді:

$$\Delta p_i = \frac{\sum_{i=1}^q \gamma_i dS_i^*}{dV_2}, \quad (7)$$

де γ_i – знову поверхневий натяг (енергія) i -тої грані; S_i^* – площа відповідної поверхні грані; q – повна кількість граней надлишкового вкраплення.

Спробуємо надати останній формулі більш зручної форми, для здійснення подальшого аналізу. Перетворимо наш кристал у суму пірамід, побудованих на його гранях і маючих загальну вершину в деякій внутрішній точці його об'єму (для спрощення на рис. 2 показано одну з таких пірамід).

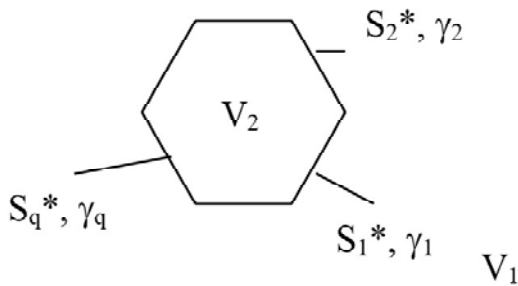


Рис. 1. Схема вкраплення надлишкової фази у вигляді багатогранника в металевій матриці (в перерізі шестикутник)

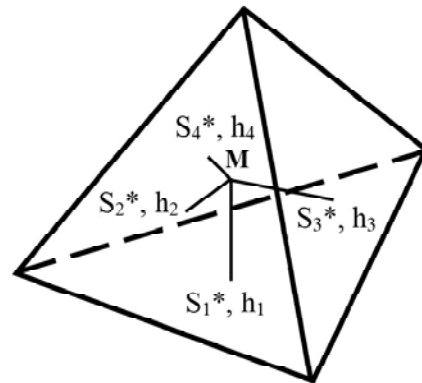


Рис. 2. Одна з пірамід, побудованих на гранях кристалу (фігура кубічної сингонії планального виду симетрії $3L_4 4L_3 6P$; т. М – загальна точка з'єднання вершин внутрішніх тригональних пірамід)

Об'єм кожної піраміди дорівнює $V_{nip} = \frac{1}{3} S^* h$ (h – висота піраміди); тоді повний об'єм надлишкового вкраплення становитиме

$$V = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^q S_i^* h_i, \quad (8)$$

де h_i – висота кожної внутрішньої піраміди (відстань до відповідної грані багатогранника (кубічного тетраедра) від загальної внутрішньої точки надлишкового кристала).

Продиференціювавши отриманий вираз, будемо мати

$$dV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^q h_i dS_i^* + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^q S_i^* dh_i \quad (9)$$

або

$$3dV = \sum_{i=1}^q h_i dS_i^* + \sum_{i=1}^q S_i^* dh_i. \quad (10)$$

Якщо зробити малі приращення dh_p , об'єм кристалу дещо зміниться, але незначно (звичайна процедура). Це приводить до залежності, яка дозволить виключити з подальшого розгляду диференціал dh_i :

$$dV \cong \sum_{i=1}^q S_i^* dh_i \quad (dh_i > 0). \quad (11)$$

Отже, якщо цією дуже малою невідповідністю обох об'ємів dV знехтувати, то різниця між відповідними співвідношеннями складе

$$3dV - dV = \sum_{i=1}^q h_i dS_i^* + \sum_{i=1}^q S_i^* dh_i - \sum_{i=1}^q S_i^* dh_i. \quad (12)$$

Звідси маємо

$$dV = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^q h_i dS_i^*. \quad (13)$$

Підставимо отриманий вираз в рівняння (7):

$$\Delta p_i = \frac{2 \sum_{i=1}^q \gamma_i dS_i^*}{\sum_{i=1}^q h_i dS_i^*}. \quad (14)$$

Тоді, вводячи Δp_i під знак певної суми, будемо мати

$$\sum_{i=1}^q \Delta p_i h_i dS_i^* - \sum_{i=1}^q 2\gamma_i dS_i^* = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^q \left(\Delta p_i - \frac{2\gamma_i}{h_i} \right) dS_i^* = 0. \quad (15)$$

Будемо вважати, що диференціали dS_i^* взаємозалежні. Оскільки $\sum_{i=1}^q dS_i = S$, вони можуть набувати в рамках цього обмеження будь-яких значень. У цьому випадку різниця в дужках у кожному разі повинна дорівнювати нулю. Звідки отримаємо рівняння для кристало-поверхневого тиску, що діє на i -тій грані кристала:

$$\Delta p_i = \frac{2\gamma_i}{h_i} = \text{const} \quad (i = \overline{1, q}). \quad (16)$$

Останній вираз можна записати дещо інакше (у вигляді подвійних відношень):

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_q}{h_q} = W \quad \text{або} \quad \gamma_1 : \gamma_2 : \dots : \gamma_q = h_1 : h_2 : \dots : h_q, \quad (17)$$

де W – деяке постійне число.

Далі розглянемо приклади зробимо відповідні висновки.

Спочатку доведемо, що замкнена дислокаційна петля, яка складається з двох наборів дислокацій (з однаковим вектором Бюргерса) і має вигляд прямокутника, знаходиться у стані механічної рівноваги, якщо $\sum_{i=1}^q \varepsilon_i L_i \equiv \min$ (ε_i – лінійна пружна енергія одиниці довжини певного відрізка дислокаційної петлі, L_i – відповідно довжина того ж відрізка). Умовою досягнення механічної рівноваги у цьому випадку є виконання теореми Вульфа щодо розташування дислокаційних відрізків з певною пружною енергією відносно деякої внутрішньої точки O плоскої фігури (дислокаційного прямокутника), тобто виконання рівності виду $\frac{\varepsilon_{1(1')}}{L_{2(2')}} = \frac{\varepsilon_{2(2')}}{L_{1(1')}} = \text{const}$ (цифри 1 і 1', а також 2 і 2' характеризують довжини протилежних відрізків дислокаційного прямокутника), рис. 3.

Покажемо, що означена рівність дійсно має місце. Для нашого конкретного випадку $\sum_{i=1}^q \varepsilon_i L_i \equiv \min$, тобто

$$\sum_{i=1}^q \varepsilon_i L_i = 2 \left(\varepsilon_1 L_1 + \varepsilon_2 \frac{A}{L_1} \right) = Q, \quad (18)$$

де A – площа дислокаційного прямокутника ($A = 2L_1 L_2 = \text{const}$).

Далі маємо

$$\frac{dQ}{dL_1} = 0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \frac{L_1 L_2}{L_1^2} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \frac{L_2}{L_1} \quad (19)$$

звідки

$$\frac{\varepsilon_1}{L_2} = \frac{\varepsilon_2}{L_1} \quad (20)$$

(рівняння вульфових сил).

Далі спробуємо пояснити відомий фахівцям факт щодо зменшення у часі загальної кількості граней, а також їх розмірів у зародковому кристалі під час росту останнього (тобто явища виклинювання деяких площин, або навпаки, збільшення площин інших).

Щоб проілюструвати цей факт, розглянемо випадки (рис. 4), коли механічна рівновага є неповною, принаймні для деяких граней. Нехай для деякої k -тої грані

рівняння (17) не виконується: $\frac{\gamma_k}{h_k} \neq W$. Тут можливі два

варіанти відхилення означених співвідношень для кри-

стала: 1) $\frac{\gamma_k}{h_k} > W$ або 2) $\frac{\gamma_k}{h_k} < W$.

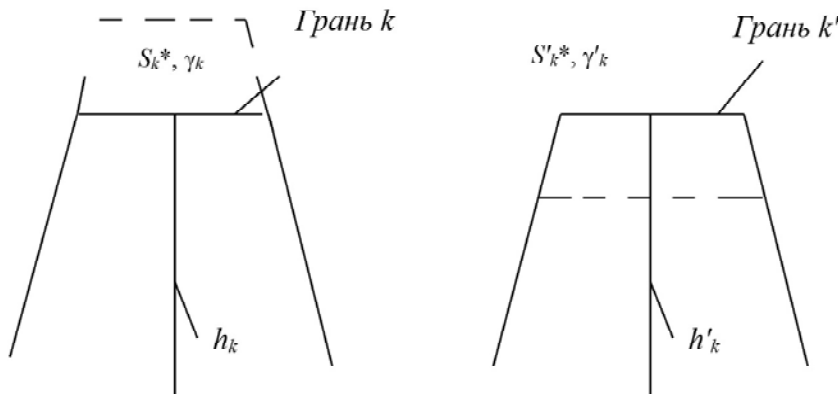


Рис. 4. Зміна розмірів граней кристалу під час його росту: a – грань з підвищеною питомою поверхневою енергією (за площею) зменшується; b – грань зі зниженою питомою поверхневою енергією збільшується

Якщо $\frac{\gamma_k}{h_k} > W$, то в системі існує енергетичний не порядок, який усувається за схемою: $\frac{\gamma_k}{h_k} \rightarrow W$, тому $h_k \uparrow$,

а $S^* \downarrow$ ($\gamma_k = const$). Тобто грань з підвищеною питомою поверхневою енергією поступово зменшується і взагалі може зникнути. При цьому швидкість пересування грані v пропорційна питомій енергії γ , тобто в першу чергу зникають ті грані, у яких високий показник питомої поверхневої енергії γ . Отже, оскільки при встановленні механічної рівноваги якась частина граней дійсно зникає, то загальна кількість граней в стані рівноваги буде меншою за первісну.

Тепер нехай $\frac{\gamma_k}{h_k} < W$. Тоді рівновага в системі також буде порушена, і внаслідок чого виникне прагнення збільшен-

ня цього відношення: $\frac{\gamma_k}{h_k} \rightarrow W$, тобто $h_k \downarrow$ і $S^* \uparrow$ при постійному γ_k). В такому випадку площа грані збільшуватиметься.

Відмітимо, що при наявності граней, для яких $\frac{\gamma_k}{h_k} > W$, то завжди є і такі грані, для яких справедлива нерівність $\frac{\gamma_k}{h_k} < W$.

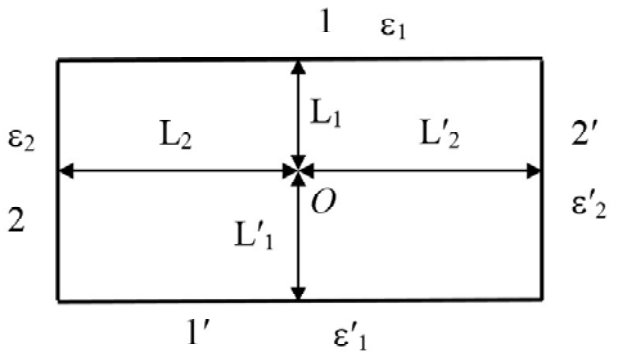


Рис. 3. Елементарна комірка плоскої дислокаційної сітки

Тобто з часом деякі грані можуть повністю зникнути, а інші збільшитися за площею. При цьому кристал набуває нову габітусу (тобто змінює зальну конфігурацію граней).

Отже, в рівноважному стані кількість граней буде завжди меншою ніж в нерівноважному, коли кристал, що знаходиться у процесі свого формування. Встановлення повної механічної рівноваги завжди відповідає принципу Гіббса-Кюрі-Вульфа, математичний запис якого можна вивести на основі ланцюжка подвійних співвідношень (17):

$$\sum_{i=1}^q S_i^* \gamma_i \equiv \min . \quad (21)$$

З цього ж виразу випливає, що кристали, які характеризуються значним рівнем симетрії, будуть прагнути набуту форму, що наближена до сфероїдальної.

Можна показати, що вираз (21) аналітично пов'язаний з теоремою Вульфа щодо взаємного розташування атомних граней і подвійних співвідношень, а саме довести, що з цього співвідношення безпосередньо випливає означений ланцюжок подвійних співвідношень.

Покажемо, що монокристал у вигляді прямокутного паралелепіпеда знаходиться у стані механічної рівноваги,

якщо $\sum_{i=1}^q S_i^* \gamma_i \equiv \min .$

Розглянемо паралелепіпед, представлений на рис. 5. Для такого паралелепіпеда маємо

$$\sum_{i=1}^q S_i^* \gamma_i = 2(S_1^* \gamma_1 + S_2^* \gamma_2 + S_3^* \gamma_3) = Q \quad (22)$$

(коефіцієнт «2» урахує фактор паралельності граней кристала). Умовою механічної рівноваги при $V = const$ є рівність кристало-поверхневих тисків Вульфа для усіх його шести граней:

$$\frac{2\gamma_{1(1')}}{h_{1(1')}} = \frac{2\gamma_{2(2')}}{h_{2(2')}} = \frac{2\gamma_{3(3')}}{h_{3(3')}} , \quad (23)$$

де $h_{1(1')}$, $h_{2(2')}$ і $h_{3(3')}$ – відстані від центру кристала до відповідних граней (номери зі штрихами відносяться до протилежних (однакових) відстаней).

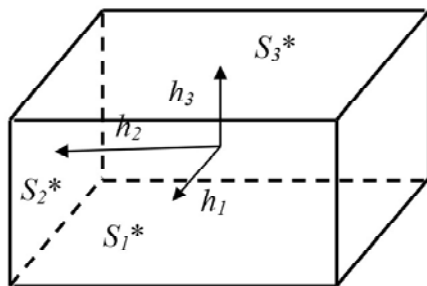


Рис. 5. Багатогранник ромбічної сингонії планаксіального виду (3L₂3PC)

Оскільки $V = 8h_1h_2h_3$ (див. рис. 5), то відповідно $S_1^* = 4h_2h_3$, $S_2^* = 4h_1h_3$ і $S_3^* = 4h_1h_2$.

Принцип Кюрі-Гіббса-Вульфа у цьому випадку набуває вигляду

$$Q = 8 \left(\gamma_1 h_2 \frac{V}{8h_1 h_2} + \gamma_2 h_1 \frac{V}{8h_1 h_2} + \gamma_3 h_1 h_2 \right) = 8 \left(\gamma_1 \frac{V}{8h_1} + \gamma_2 \frac{V}{8h_2} + \gamma_3 h_1 h_2 \right) \equiv \min , \quad (24)$$

де h_1 і h_2 є вільні параметри.

Далі, опісля диференціювання, отримуємо низку рівнянь:

$$\frac{\partial Q}{\partial h_1} = 0 = \gamma_3 h_2 - \gamma_1 \frac{8h_1 h_2 h_3}{8h_1^2} = \gamma_3 - \gamma_1 \frac{h_3}{h_1} ; \quad (25)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial h_2} = 0 = \gamma_3 h_1 - \gamma_2 \frac{8h_1 h_2 h_3}{8h_2^2} = \gamma_3 - \gamma_2 \frac{h_3}{h_2} , \quad (26)$$

звідки остаточно маємо ланцюжок однакових відношень

$$\frac{\gamma_3}{h_3} = \frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2}, \quad (27)$$

які відбивають собою шукану рівність надлишкових вульфових кристало-поверхневих тисків (якщо помножити кожного члена ланцюжка на двійку) для усіх граней кристала.

Список літератури

1. Ольшанецкий В. Е. О термодинамике взаимодействия сферических включений с движущимися границами зерен / В. Е. Ольшанецкий, Ю. И. Кононенко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2016. – №2. – С. 128–130.
2. Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов / Коттрелл А. Х. – М. : Металлургиздат, 1961. – 288 с.

Одержано 12.11.2018

© Д-р техн. наук Ольшанецький В. Ю., Кононенко Ю. І.

Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

Ol'shanetskii V., Kononenko Yu. About thermodynamic conditions of the formation of the habitus of excess inclusions at the establishment of mechanical equilibrium in the volume of a metal matrix
