

# МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

В.Л. Орлов, А.В. Орлов

*Представлен метод, позволяющий проводить теоретические расчеты стабильности металлических фаз при экстремальных воздействиях. Под экстремальными воздействиями понимаются такие воздействия, как облучение, интенсивная пластическая деформация, скоростная закалка, процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и т.д. Метод основан на положении о локальном термодинамическом равновесии. Анализ потоков атомов, точечных дефектов позволяет определить температурные и концентрационные границы стабильности металлических фаз, а также пространственные масштабы возникающих диссипативных структур.*

## ОБЩАЯ СХЕМА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В основе метода лежит предположение о том, что даже при столь экстремальных воздействиях на металлические системы, как облучение или интенсивная пластическая деформация, выполняется положение о существовании локального равновесия. В таком случае имеется возможность вычисления локальных плотностей основных термодинамических величин [1]

$$G = U + PV - ST. \quad (1)$$

Зная явную зависимость локальной плотности энергии Гиббса от концентрации можно вычислить локальные значения химических потенциалов как для атомов определенного сорта в сплаве, так и для квазичастиц (вакансий, интерстициальных частиц).

$$\mu_{xi} = \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (2)$$

Потоки частиц одного сорта определяются градиентами соответствующих химических потенциалов.

$$J_i = - \frac{D_i n_i}{kT} \text{grad } \mu_{xi}. \quad (3)$$

Здесь  $D_i$  – коэффициент диффузии частиц определенного сорта.

Далее, в результате преобразований, уравнения для потока частиц приводятся к виду

$$J_i = - D_{\text{эфи}} \text{grad } n_i. \quad (4)$$

Уравнения для потоков в форме (4) пригодны для термодинамического анализа. Если имеется область концентраций и температур, в которой эффективный коэффициент диффузии атомов определенного сорта принимает отрицательные значения  $D_{\text{эфи}} \leq 0$ , то это является свидетельством восходящей диф-

фузии. При восходящей диффузии малые флуктуации концентрации атомов будут расти, что приводит к сегрегации элементов сплава. В случае положительного значения эффективного коэффициента диффузии (нормальная диффузия) сплав сохраняет свое состояние (не расслаивается). Так, если потоки записаны для однородного твердого раствора (пусть даже гипотетического), то положительность эффективного коэффициента диффузии свидетельствует о факте синтеза в данных условиях однородного твердого раствора.

Из термодинамических соображений может быть записан и поток точечных дефектов – вакансий. При вакансионном характере диффузии поток вакансий определяется суммой потоков атомов всех компонентов сплава.

$$J_v = - \sum_i J_i. \quad (5)$$

По знаку эффективного коэффициента диффузии вакансий можно судить о том, будут ли в данной металлической системе происходить процессы порообразования. Как показано ниже, такие процессы действительно происходят при приложении значительных напряжений растяжения, либо при радиационном воздействии.

Как правило, в многокомпонентной системе имеет место эффект Киркендалла – движение плоскостей кристалла как целого. Для учета указанного эффекта используется простейшая теория Даркена. Согласно этой теории скорость движения кристалла определяется

$$V = \frac{1}{n_0} \sum_i J_i. \quad (6)$$

Тогда потоки атомов в системе отсчета, связанной с движущимся кристаллом, равны:

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2007*

## МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

$$J_i' = J_i - n_i \cdot V = J_i - \frac{n_i}{n_0} \sum_i J_i. \quad (7)$$

Здесь  $n_0$  – концентрация узлов кристаллической решетки.

Изложенный выше метод анализа атомных потоков достаточно информативен, так как дает условие расслоения. Этот метод удобно использовать при расчетах смещения температурных и концентрационных границ стабильности той или иной фазы при внешнем воздействии на материал. Однако во многих случаях расслоение в металлической системе приводит к процессам самоорганизации, что проявляется в возникновении пространственных периодических структур. Если в конкретной задаче возникает необходимость определить пространственный масштаб расслоения, то сделать это можно с помощью метода малых возмущений. Если имеется некоторое стационарное решение для концентрации атомов определенного сорта, то к этому решению добавляется малое линеаризованное возмущение

$$n_i(\vec{r}, t) = n_{0i} + \delta n \cdot \exp(-i\omega t - i\vec{k}\vec{r}). \quad (8)$$

Подстановка решений (8) в уравнения непрерывности дает уравнения для стационарных величин и их возмущений. Такой упрощенный подход можно оправдать более строгим методом Лапласа. Система уравнений непрерывности становится алгебраической. Приравняв нулю ее определитель можно найти связь между волновым вектором (действительным) и частотой (мнимой). Такое соотношение называется дисперсионным уравнением.

Считая, что максимальным инкрементом нарастания имеет мода с волновым числом  $k_{\max}$ , для которой модуль  $|\omega|$  принимает максимальное значение. Именно эта мода и будет определять решение, суть которого заключается в росте случайных флуктуаций концентрации атомов. Далее определяется пространственный масштаб возникающей неустойчивости:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_{\max}}. \quad (9)$$

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

При вычислении энтропийного вклада в плотность энергии Гиббса в данной работе учитывалась только конфигурационная часть энтропии. Отказ от учета колебательной составляющей энтропии оправдан тем, что рассматриваются, как правило, сплавы замеще-

ния, в которых различием частот колебаний атомов можно пренебречь.

Стандартное вычисление плотности конфигурационной энтропии связано в статистической механике с подсчетом числа способов перестановок атомов по узлам кристаллической решетки. Однако, в случае многокомпонентного сплава прямой статистический подход становится слишком громоздким.

В настоящее время для исследования реакций с дефектами широко используется метод квазихимической аналогии [2,3]. Сущность этого метода состоит в том, что к реакциям с дефектами, их написанию и истолкованию применяют тот же подход, что и к обычным химическим реакциям. С этой целью структурные элементы решетки, в том числе не занятые ее узлы (вакансии) и междоузлия, рассматриваются как самостоятельные идивиды, способные вступать в химическое взаимодействие.

Удобно записывать химические реакции с участием вакансий в элементарной форме, как акт обмена атома определенного сорта с вакансией:  $A_i \leftrightarrow V$ . Можно считать изменение энтальпии при подсчете энтропийной составляющей равным нулю, т.к. процедура вычисления плотности внутренней энергии и возможность существования упругих напряжений обсуждается ниже. На основании этого метод квазихимической аналогии может быть модифицирован таким образом, что из записи константы равновесия реакции обмена атома и вакансии местами получается способ вычисления энтропийных вкладов в химические потенциалы частиц различного сорта.

В случае сплава, состоящего из  $m$  различных сортов атомов, энтропийный вклад в химический потенциал атомов сорта  $i$  определяется выражением:

$$\Delta\mu_{si} = -kT \ln \frac{n_i}{n_v}. \quad (10)$$

Соответственно, энтропийный вклад в химический потенциал вакансий равен:

$$\Delta\mu_{sv} = -kT \left( m \ln n_v - \ln \prod_1^m n_i \right). \quad (11)$$

Приведенные выражения идентичны выражениям, получаемым методом статистической термодинамики, но аппарат квазихимической аналогии значительно проще.

Полученные соотношения для энтропийной составляющей химического потенциала предполагают отсутствие упорядочения. В случае же упорядочивающихся сплавов стандартным является применение метода Кирквуда [4], при помощи которого конфигураци-

онную свободную энергию можно представить в виде ряда разложения по степеням дальнего порядка. Простейшее приближение Брега – Вильямса состоит в том, что в разложении Кирквуда пренебрегают всеми членами, содержащими второй и высшие моменты функции распределения энергии около среднего значения. Это приближение эквивалентно предположению о равенстве конфигурационной энергии кристалла и средней энергии. На первый взгляд такое допущение может показаться грубым, но приближение Брега – Вильямса оказалось успешным для выявления особенностей перехода «порядок – беспорядок».

Конфигурационная энтропия в рамках приближения Брега – Вильямса имеет вид:

$$S = \frac{Nk}{2} [2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R)].$$

Здесь  $R$  – параметр дальнего порядка. Энтропийный вклад в химический потенциал упорядочивающегося сплава определяется выражением:

$$\Delta\mu_{sa} = -T \frac{\partial S}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial n_a}. \quad (12)$$

Для процесса упорядочения бинарного сплава с ОЦК–решеткой:  $N = \frac{n_0}{2}$ ;  $R = \frac{2n_a}{n_0} - 1$ ,

причем упорядочение рассмотрено в одной из простых кубических решеток.

### ЭНЕРГИЯ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

В первом приближении может быть принята достаточно простая модель, в которой при расчете внутренней энергии учитываются энергии связи каждого атома только с ближайшими соседями.

Далее в качестве примера рассматривается описание условий расслоения в изначально однородном сплаве АВ стехиометрического состава. Полученные результаты легко обобщаются на любую однородную в начальном состоянии металлическую систему. На первом этапе следует вычислить концентрации межатомных связей различного типа

$$\begin{aligned} n &= z \cdot \frac{n_0}{2}; \quad n_{aa} = n \cdot \frac{n_a^2}{n_0^2}; \quad n_{bb} = n \cdot \frac{n_b^2}{n_0^2}; \\ n_{ab} &= n \cdot \frac{2 \cdot n_a \cdot n_b}{n_0^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $n$  – общая концентрация межатомных связей,  $n_0$  – концентрация узлов кристаллической решетки,  $z$  – координационное число.

Пусть  $\varepsilon_{aa}, \varepsilon_{bb}, \varepsilon_{ab}$  – средние энергии соответствующих межатомных связей. Тогда часть энергии Гиббса  $\Delta G_1$ , определяемая плотностью энергии межатомных связей может быть выражена в виде

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= n [\varepsilon_{aa} \gamma_a^2 + \varepsilon_{bb} \gamma_b^2 + 2 \varepsilon_{ab} \gamma_a \gamma_b]; \\ \gamma_a &= \frac{n_a}{n_0}; \quad \gamma_b = \frac{n_b}{n_0}. \end{aligned} \quad (14)$$

Доля, вносимая в химический потенциал атомов сорта А и связанная с энергией межатомных связей определяется выражением

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{z}{n_0} [(\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2 \varepsilon_{ab}) n_a + (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{bb}) n_0]. \quad (15)$$

Обозначив  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2 \varepsilon_{ab}$ , можно записать вклад энергии межатомных связей в значение химического потенциала атомов различного сорта и вакансий:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{xa} &= \frac{z}{n_0} [n_a \cdot \Delta\varepsilon + n_0 (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{bb})]; \\ \Delta\mu_{xb} &= \frac{z}{n_0} [n_b \cdot \Delta\varepsilon + n_0 (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{aa})]; \\ \Delta\mu_{xv} &= \frac{z}{n_0} n_v \cdot \Delta\varepsilon. \end{aligned} \quad (16)$$

Процедура вычисления вклада энергии межатомных связей в химические потенциалы легко обобщается на случай многокомпонентных сплавов. Ниже представлены для примера соответствующие выражения для трехкомпонентного  $i, j, k$  сплава.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{xi} &= \frac{z n_i}{n_0} (3 \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ik}) + \\ &+ \frac{z}{n_0} [n_j (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) + n_k (\varepsilon_{ik} - \varepsilon_{kk})]; \\ \Delta\mu_{xv} &= \frac{z}{n_0} n_v (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj} + \varepsilon_{kk}). \end{aligned} \quad (17)$$

Выражения (16), (17) справедливы для полностью разупорядоченных сплавов. Для упорядочивающихся сплавов удобно использовать метод Кирквуда в приближении Брега – Вильямса. Для бинарного упорядочивающегося сплава с ОЦК– решеткой вклад энергии межатомных связей имеет вид:

$$\Delta\mu_{xa} = \frac{z}{4} \cdot \Delta\varepsilon \cdot R^2. \quad (18)$$

Здесь  $R$  – параметр дальнего порядка.

### ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Радиационное воздействие приводит к тому, что толща металлического материала испытывает действие упругих растягивающих напряжений и содержит значительные кон-

## МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

центрации избыточных вакансий. Поэтому, весь спектр структурно-фазовых превращений в сплавах при облучении следует описывать в рамках модели материала, находящегося при больших отрицательных давлениях.

Наиболее развитой моделью, применяемой для определения смещений атомов, является модель изотропного, упругого континуума. Кристалл рассматривается как сплошная однородная упругая среда, характеризующаяся макроскопическими постоянными упругости. Точечный дефект решетки любого типа в модели упругого континуума рассматривается как точечный источник деформаций и напряжений в упругой среде.

Если имеется не один, а  $n$  дефектов, находящихся в точках, характеризуемых радиус-векторами  $r_m$ , то результирующее смещение безграничной среды в точке, характеризуемой радиус-вектором  $r$ , определяется формулой:

$$U_1(r) = \sum_{m=1}^n A \frac{r - r_m}{|r - r_m|^3}. \quad (19)$$

В ограниченном теле смещения, вызванные силами изображения, в общем случае для тела любой формы не могут быть детально прослежены даже для одного дефекта. Поэтому при наличии  $n$  дефектов можно лишь говорить о том, что связанное с этими силами результирующее смещение  $U_2(r)$  будет плавно изменяющейся функцией координат на расстояниях порядка размеров тела. Можно показать, что в случае, когда дефекты распределены в теле произвольной формы хаотически и в среднем однородно, и при этом линейные размеры тела значительно превосходят среднее расстояние между дефектами, тело испытывает однородное расширение (или сжатие) без изменения формы (если не учитывать мелких ее локальных искажений вблизи дефектов). Характерные размеры областей локализации таких искажений по порядку величины меньше среднего расстояния между дефектами. На рисунке 1 в качестве примера показано распределение радиальной компоненты упругих напряжений в сферическом образце при равномерном распределении дефектов. При расчете использовалась электростатическая аналогия.

Важным представляется тот факт, что при наличии в образце кристалла избыточных вакансий, приблизительно однородно распределенных по объему, возникают упругие растягивающие напряжения, величина

которых пропорциональна концентрации вакансий

$$\sigma = -B \cdot n_v. \quad (20)$$

Здесь коэффициент  $B$  зависит от мощности дефекта, упругих свойств среды, формы и размеров образца. Тогда вклад в химический потенциал атомов, связанный с упругими напряжениями определяется

$$\Delta\mu_{xa} = -B \cdot \Omega \cdot n_v, \quad (21)$$

где  $\Omega$  – атомный объем.

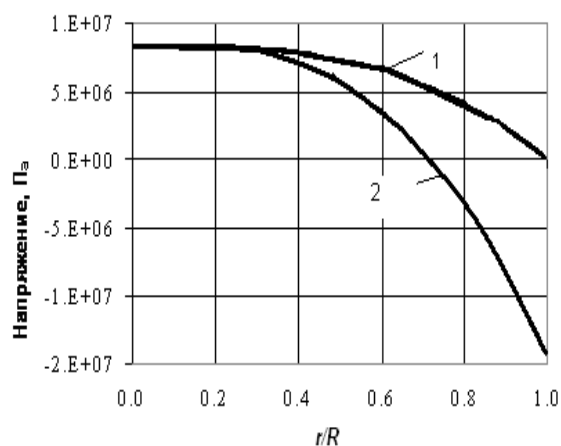


Рис. 1. Радиальные распределения напряжений  $\sigma_r$  в сферическом образце для свободной – 1 и жесткой – 2 границы (металл Fe, относительная концентрация вакансий  $10^{-4}$ )

Размер зерна при длительной механоактивации достигает некоторого значения – предела дисперсности, характерного для конкретного материала. Кристаллическая решетка зерна размером в несколько нанометров оказывается свободной от дефектов и достаточно устойчивой. Границы зерен – большеугловые, их толщина имеет размеры, равные нескольким межплоскостным расстояниям.

Существующие экспериментальные факты позволяют представить модель нанокристаллического состояния вещества в виде нескольких основных положений:

1. На границе сферического наноразмерного включения в сплошной матрице действуют силы поверхностного натяжения, вызывающие изменение  $\Delta\sigma$  давления:

$$\Delta\sigma = \frac{2\alpha}{x}, \quad (22)$$

где  $x$  – радиус зерна,  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения, определяемый коэффициентом  $\alpha_0$  на свободной границе и различием в концентрации атомов (вакансий) на границе зерна. Так как межзеренная гра-

ница содержит высокие концентрации структурных вакансий, то введение поверхностного натяжения вполне оправдано.

Если описание границы зерна соответствует представлению о геометрической разделяющей поверхности Гиббса, то

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\Delta n_v}{n_0}. \quad (23)$$

Если описание границы зерна соответствует представлению о существовании переходной зоны конечной толщины с непрерывным изменением свойств, то

$$\Delta \sigma = \frac{2 \alpha_0}{n_0} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dn_v}{x}, \quad (24)$$

где  $x_1, x_2$  – радиусы, определяющие границы переходной зоны.

2. Действие сил поверхностного натяжения приводит к тому, что область внутри зерна оказывается под действием сжимающих напряжений, в то время как вне зерна действуют растягивающие напряжения. Оценка напряжений может быть проведена в рамках модели упругого континуума [5]. Пусть в однородной изотропной металлической матрице имеется сферическое включение (зерно) радиусом  $x$ . Поместим начало сферической системы координат в центре включения. Используем уравнения равновесия теории упругости с граничными условиями

$$\sigma_{rr1}(\infty) = 0; \quad \sigma_{rr2}(x) - \sigma_{rr1}(x) = \frac{2\alpha}{x}; \quad (25)$$

$$U_{r1}(x) = U_{r2}(x).$$

Здесь  $U_r$  – радиальные смещения,  $\sigma_{rr}$  – радиальная компонента тензора упругих напряжений,  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения. Индекс 1 относится к области вне включения ( $r > x$ ), а 2 – к области внутри включения ( $r < x$ ). С учетом граничных условий выражения радиальных компонент тензоров упругих напряжений принимают вид

$$\sigma_{rr1} = \frac{4E_1 \alpha x^2}{A(1+\nu)} \cdot \frac{1}{r^3}; \quad (26)$$

$$\sigma_{rr2} = \frac{2E_2 \alpha}{Ax(1-2\nu)}.$$

Здесь  $A = \frac{E_2}{1-2\nu} + \frac{2E_1}{1+\nu}$ ,  $E_1, E_2$  – модули упругости первой и второй областей,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предлагаемый метод термодинамического анализа стабильности фаз в металлических системах при внешних воздействиях различного типа достаточно универсален. Он эффективен при описании: закономерностей радиационного порообразования (включая сверхрешетку радиационных пор); послезакалочного растрескивания; фазовых превращений при облучении; синтеза твердых растворов при интенсивной пластической деформации; образования антифазных доменов и т.д. В основном, перечисленные задачи решены с применением частных модификаций указанного метода.

В работе проведено обобщение метода и распространение его на многокомпонентные системы. Это существенно расширяет возможности метода, увеличивает круг материаловедческих задач, которые можно ставить и успешно решать.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-08-00221).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 460 с.
2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. – М.: Высшая школа, 1993. – 352 с.
3. Паскаль Ю.И., Борисов С.С. Химический формализм в теории фазовых превращений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1980. – 90 с.
4. Жиральфуко Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 250 с.